



PROYECTO DE TRABAJO DE GRADO



“DEPOSICIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDOS POR MEDIO DE LA TÉCNICA CVDA A CON APLICACIONES EN TECNOLOGÍA SOLAR”

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE INGENIERA FÍSICA

SARAH HINCAPIE USUGA

DIRECTORA:

DRA. BEATRIZ CRUZ MUÑOZ

**UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE PEREIRA
FACULTAD DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA, FÍSICA Y
DE SISTEMAS Y COMPUTACIÓN
PEREIRA, ENERO DE 2018.**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Luis Eduardo Hincapié Palmezano y Nhora Usuga Lopera porque siempre estuvieron seguros de que lo iba a lograr. Ustedes son mi todo.

A mi hermano Andrés Felipe Hincapié Usuga, porque siempre ha sido mi más grande soporte.

A mis amigos. Por ustedes también respiro.

A todos los que conocí y que llenaron mis días de alegría.

RECONOCIMIENTOS

A la Dra. Beatriz Cruz Muñoz por su infinita paciencia, por compartir de su tiempo y por llenarme de lecciones invaluable.

Al Dr. Milton Medina, a la Dra. Patricia Amezaga Madrid, al Dr. José Rubén Dorantes y al Dr. Mario Miki por apoyarme durante este proceso sin dudarlo ni siquiera una vez.

Al Dr. José Luis Tristancho por apoyarnos durante todas las actividades del proyecto que realizamos, y sobre todo por hacerlo siempre con esa buena actitud.

A mis profesores, compañeros y demás que, día a día, me ayudaron a convertirme en la profesional que soy hoy.

Al CONACYT – México por el apoyo económico que se me otorgó para la realización de este trabajo, a través del proyecto titulado “*Estudio experimental comparativo de recubrimientos de alta absortividad y baja emisividad sobre sustratos metálicos*” identificado con código 249855 del Fondo de Sustentabilidad energética CONACYT-SENER – México.

***“SÉ EL CAMBIO QUE QUIERES VER EN EL MUNDO”
-MAHATMA GANDHI***

CONTENIDO

1. INDICE DE FIGURAS.....	7
2. INDICE DE TABLAS.....	8
3. INTRODUCCIÓN.....	9
3.1. Introducción.....	9
3.2. Objetivos.....	10
3.2.1. Objetivo general.....	10
3.2.2 Objetivos específicos.....	10
3.3. Justificación y formulación del problema de investigación.....	10
3.4. Estado del arte.....	11
4. MARCO TEÓRICO.....	13
4.1. Antecedentes.....	13
4.1.1. Energía solar.....	13
4.1.2. Celdas solares.....	13
4.1.3. Colectores solares planos.....	13
4.2. Nanotecnología.....	14
4.2.1. Películas delgadas.....	14
4.2.2. Generalidades y propiedades de las películas delgadas.....	15
4.2.3. Aplicaciones de las películas delgadas.....	15
4.2.4. Técnicas de preparación de películas delgadas.....	16
4.2.4.1. Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDAA)....	16
4.2.5. Dióxido de titanio (TiO ₂) y óxido de zinc (ZnO).....	18
4.2.5.1. Obtención de los óxidos: Titanio y Zinc.....	19
4.2.5.2. Aplicaciones dióxido de titanio y óxido de zinc.....	19
4.2.6. Técnicas de caracterización de películas delgadas.....	20
4.2.6.1. Propiedades estructurales y morfológicas de una película delgada...20	
4.2.6.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	20
4.2.6.1.2. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, EDX).....	20

4.2.6.2. Propiedades ópticas y de una película.....	20
5. METODOLOGÍA.....	22
ETAPA 1 - Precursores, solventes y sustratos:.....	22
ETAPA 2 – Limpieza de los sustratos:.....	23
ETAPA 3 – Condiciones de síntesis de las películas delgadas de TiO ₂ y ZnO:.....	24
ETAPA 4 - Síntesis de las películas delgadas por medio de la técnica CVDAA:.....	25
ETAPA 5 – Caracterización de propiedades físicas de las películas delgadas:.....	26
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	28
6.1. Caracterización física del sustrato utilizado.....	28
6.2. Resultados obtenidos para los recubrimientos de TiO ₂ y ZnO.....	30
6.3. Pruebas estructurales y morfológicas de las capas de TiO ₂ y ZnO.....	32
6.3.1. Difracción de Rayos X (DRX):32	
6.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):34	
• Grosor.....	34
• Microfotografías.....	35
• EDX (análisis elemental).....	36
6.4. Pruebas ópticas de las capas de TiO ₂ y ZnO.....	38
6.4.1. Espectrofotometría UV-Vis.....	38
6. CONCLUSIONES.....	40
7. DIVULGACIÓN.....	41
8.1. Congresos y encuentros.....	41
8.2. Estancias.....	42
8. BIBLIOGRAFÍA.....	43
ANEXOS.....	48

1. INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Técnicas de deposición de capas delgadas [33].....	16
Figura 2. Transporte del aerosol para la formación de películas delgadas [36].....	17
Figura 3. Configuración experimental del CVDAA [33].....	18
Figura 4. Representación de las propiedades ópticas del absorbedor [33]	
Figura 5. Titanio (IV) [33]	20
Figura 6. Acetato de zinc [33].....	20
Figura 7. Metanol [33].....	20
Figura 8. Placa de vidrio borosilicato [33].....	21
Figura 9. Esfero con punta de diamante [33].....	21
Figura 10. Sustratos listos para el baño ultrasónico [33].....	23
Figura 11. Sustratos en baño ultrasónico [33].....	23
Figura 12. Pañuelos para el secado de los sustratos [33].....	23
Figura 13. Cajas Petri [33].....	23
Figura 14. Equipo CVDAA utilizado [33].....	26
Figura 15. Análisis estructural del sustrato de vidrio borosilicato vs estudio realizado por los autores [33].....	26
Figura 16. Propiedades ópticas del sustrato de vidrio borosilicato [54].....	29
Figura 17. Muestras de dióxido de titanio con diferentes grosores [33].....	23
Figura 18. Muestras de óxido de titanio con diferentes grosores [33].....	32
Figura 19. Difractograma obtenido para dióxido de titanio 10 capas (10 008B) [33].....	33
Figura 20. Difractograma obtenido para óxido de zinc 5 capas (60 005B) [33].....	34

Figura 21. Grosos para el dióxido de titanio (5 y 10 capas) [33]	35
Figura 22. Micrografías de las superficies con 300000 aumentos para A) Dióxido de titanio 5 capas, B) Dióxido de titanio 10 capas y C) Óxido de zinc 5 capas [33].....	36
Figura 23. Reflectancia de las muestras de A) Dióxido de titanio 5 capas, B) Dióxido de titanio 10 capas, C) Óxido de titanio 5 capas, D) Óxido de titanio 10 capas	38

2. INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Condiciones para la deposición de las películas de óxido de titanio [33].....	25
Tabla 2. Condiciones para la deposición de las películas de óxido de zinc [33].....	25
Tabla 3. Equipos utilizados en la síntesis de los recubrimientos [53].....	26
Tabla 5. Composición química del vidrio borosilicato [33].....	27
Tabla 4. Parámetros de barrido para la Difracción de Rayos X [33].....	29
Tabla 6. Análisis elemental para dióxido de titanio 5 capas [33].....	29
Tabla 7. Análisis elemental para el dióxido de titanio 10 capas [33].....	37
Tabla 8. Análisis elemental para óxido de zinc 5 capas [33].....	37
Tabla 9. Comportamiento aproximado del color de los recubrimientos basados en el grosor ...	48
Tabla 10. Comportamiento aproximado de las oscilaciones de los recubrimientos basados en el grosor.....	48

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Introducción

En la actualidad, para coleccionar la energía de sol y usarla en diversas aplicaciones, se usan captadores y celdas solares. El captador es el componente de una instalación solar térmica, encargado de capturar la energía del sol y transformarla en calor. El colector está formado, habitualmente, por una lámina metálica, normalmente de cobre (buen conductor térmico) que se oscurece básicamente con un tratamiento selectivo, basado en deposiciones electroquímicas o pinturas con óxidos metálicos que tienen una alta absorción de la radiación solar (onda corta) y una baja emisividad del calor (onda larga). [1] Por otro lado, las celdas solares son las encargadas de transformar la energía solar en energía eléctrica por medio de módulos fotovoltaicos.

Específicamente en Colombia, las aplicaciones más difundidas son el calentamiento de agua — para uso doméstico, industrial y recreacional (calentamiento de agua para piscinas) — y la generación de electricidad a pequeña escala. Otras aplicaciones menos difundidas son el secado solar de productos agrícolas y la destilación solar de agua de mar u otras aguas no potables. [2]

Los materiales que coleccionan la energía del sol se encuentran en un gran rango, para este trabajo específicamente se van a utilizar películas delgadas de óxidos; éstas pueden ser sintetizadas por métodos como Baño Químico (CBD), Deposición Química de Vapor (CVD), Deposición Física de Vapor (PVD), Evaporación térmica, Electron Beam Evaporation y Sputtering [3]

Actualmente, se conocen múltiples laboratorios que realizan recubrimientos por CVD, siendo uno de ellos el Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Materiales (GIMM-Colombia) en conjunto con el Laboratorio de Películas Delgadas del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV-México), donde se realizan estas deposiciones con el fin de utilizarlas para la creación de dispositivos que aprovechen la energía del sol; al hacer el recubrimiento se pueden diferenciar variadas etapas: la capa anti-reflectiva (ARC) elimina la reflexión solar sobre la superficie, el óxido provee absorción selectiva y la capa infrarroja (típicamente Cu, Al, Mo, u otro metal con baja emisividad intrínseca) reduce las pérdidas por radiación. El sustrato es usualmente un metal (para conducir bien el calor). En este caso se utiliza vidrio para optimizar el procedimiento de deposición. [4]

Optimizar los parámetros de deposición de la técnica CVDAA es importante para que al momento de recubrir sustratos metálicos con óxidos se obtengan los resultados adecuados al caracterizar sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas para determinar su posible uso en tecnologías solares.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo general

Depositar recubrimientos selectivos a base de materiales de óxidos metálicos sobre sustratos de vidrio borosilicato por medio de la técnica CVDAA y caracterizar sus propiedades estructurales, morfológicas y ópticas para determinar su posible uso en tecnologías solares.

3.2.2 Objetivos específicos

- Diseñar un protocolo para la deposición de películas delgadas de materiales de óxidos metálicos sobre sustratos planos de vidrio borosilicato.
- Definir precursores y solventes a utilizar.
- Establecer las condiciones de depósito de las películas delgadas de los óxidos metálicos.
- Depositar los materiales en sustratos planos de vidrio borosilicato por medio de la técnica CVDAA.
- Caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del material depositado por medio de Difracción de Rayos X (XDR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia UV-Vis.
- Validar los resultados obtenidos por medio de la comparación con los resultados observados en la revisión bibliográfica.
- Entregar el informe del proyecto, con sus respectivos resultados, a la Universidad Tecnológica de Pereira (Pereira, Colombia), al Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMAV Sede Chihuahua, México) y a la Universidad Autónoma Metropolitana (sede Azcapotzalco, México).

3.3. Justificación y formulación del problema de investigación

En la actualidad la mayor parte de la energía eléctrica se obtiene por medio de combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), recursos no renovables que además de presentar un impacto ambiental negativo, no garantizan un cubrimiento total de la demanda de energía generada por el crecimiento de la población y la industria. Es por eso que las energías renovables (como la eólica, la solar, la azul y la térmica), y todos los elementos involucrados en ellas, se han convertido en una prioridad en las áreas de investigación, desarrollo y fabricación de tecnología.

En el laboratorio del Grupo de Investigación en Propiedades Magnéticas y Magnetoópticas de Nuevos Material (GIMM) se pretende aportar al cúmulo de conocimiento de la energía solar por medio de la producción de materiales selectivos que provean las funciones básicas del colector y la celda solar: absorción solar alta y emisión térmica baja. El depósito de estos materiales se realizará utilizando la técnica de depósito de recubrimientos AACVD que es poco costosa y eficiente y que ha sido puesta en funcionamiento en el segundo semestre del 2017 por nuestro equipo de trabajo con el apoyo del CIMAV (Chihuahua) y la UAM (Azcapotzalco) y que podrá ser utilizada por la comunidad científica de la UTP como son las facultades de química y mecánica.

Dado lo anterior se plantea la pregunta de investigación *¿Cómo diseñar e implementar un protocolo experimental que permita obtener recubrimientos de óxidos metálicos utilizando la técnica CVDAA que presenten resultados adecuados en las pruebas de Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Espectrofotometría UV-Vis con el fin de ser utilizados en tecnología solar?*

3.4. Estado del arte

Coletores solares que puedan absorber radiación solar y convertirla en calor utilizable han sido extensamente estudiados para aplicaciones térmicas. Como uno de los tipos más conocidos de colectores solares está el colector de placa plana. [5] En este tipo de colectores existen componentes clave para convertir la energía solar en calor, siendo uno de ellos el absorbedor; el absorbedor es el componente principal del colector y es el responsable de captar la radiación solar ultravioleta y transformarla en calor. Para mejorar el rendimiento del colector, es necesario utilizar absorbedores con recubiertos selectivos. [6]. Por otro lado, un panel solar o módulo solar es un dispositivo que capta la energía de la radiación solar para su aprovechamiento en forma de energía eléctrica. Los paneles fotovoltaicos están formados por numerosas celdas que convierten la luz en electricidad. Las celdas a veces son llamadas células fotovoltaicas y están construidas de materiales semiconductores. Estas celdas dependen del efecto fotovoltaico por el que la energía lumínica produce cargas positiva y negativa en dos semiconductores próximos de diferente tipo, produciendo así un campo eléctrico capaz de generar una corriente. [7]

Los absorbedores de los colectores solares y los materiales semiconductores de las celdas solares pueden ser depositados por la técnica de Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol, una técnica sencilla, poco costosa y eficiente.

Las superficies selectivas son requeridas tanto para aumentar la eficiencia de los colectores solares como para mejorar la conversión de radiación solar en energía térmica. Los materiales utilizados para los recubrimientos selectivos deben proveer dos condiciones importantes: coeficientes ópticos de absorción solar altos ($\alpha_s > 0.9$) en el rango de longitudes de onda entre los 250 nm y los 2500 nm, y baja emitancia térmica ($\varepsilon_T < 0.1$) en los rangos de longitudes de

onda infrarrojo mayores a 2500 nm. [8]. Los recubrimientos de alta absorción solar tipo cermet basados en metales de transición (Como aluminio o níquel) han surgido por su excelente resistencia a altas temperaturas y anti oxidación, así como por su alta absorción y baja emitancia. Los recubrimientos de absorción solar basados en nitruros de metales de transición, óxidos y oxinitruros, también desempeñan un papel importante en aplicaciones de baja y media temperatura debido a que presentan excelentes propiedades ópticas y han sido altamente comercializados. [9]

Las propiedades estructurales y ópticas de un recubrimiento selectivo a base de óxidos dependen en gran medida de la concentración de los precursores y los solventes, la temperatura del sustrato, el número de secuencias del spray y el tiempo de tratamiento térmico. [10]. Por medio de un desarrollo experimental de optimización para la deposición, Voinea menciona que mediante el incremento del número de secuencias, las películas son más uniformes, pero para periodos muy largos de spray ($t > 90 \text{ min}$ y $y \text{secuencias} > 120$) no existe adherencia entre los recubrimientos y las placas metálicas. De esa misma manera, para temperaturas muy altas de deposición ($T > 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$), los recubrimientos tampoco se adhieren. Por lo tanto, se debe buscar un equilibrio entre secuencias, temperatura y tiempo en la deposición para que las películas se adhieran y tengan alta selectividad solar. [11].

Algunos tipos de acetato (como son el acetato de níquel, cobre y cobalto) depositados sobre placas de cobre, presentan características especiales que en combinación con solventes acuosos (agua destilada) o alcohólicos-acuosos (Etanol-Agua, 1:1) crean óxidos de alta selectividad solar. [12] Mediante la técnica de Spray Pyrolysis M. Voinea recubrió con una solución de Acetato de Níquel II y agua destilada, con resultados de $\alpha_s = 0.92$ y $\varepsilon_T = 0.07$. [13]. Así mismo, al agregar aditivos de control morfológico, se encontró que los recubrimientos presentaban superficies con mayor adherencia, más lisas y con mejores propiedades ópticas ($\alpha_s = 0.95$ y $\varepsilon_T = 0.05$ para el aditivo hidrofílico y $\alpha_s = 0.94$ y $\varepsilon_T = 0.06$ para el aditivo hidrofóbico) comparados con los recubrimientos sin aditivos. El acetato de cobre se depositó bajo las mismas condiciones por Voinea [14] y presentó coeficientes de absorción y emisión ($\alpha_s = 0.95$ y $\varepsilon_T = 0.091$) que aumentan y disminuyen, respectivamente, al elegir temperaturas de deposición moderadas ($200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) y haciendo uso del proceso de tratamiento térmico (3 horas). El acetato tetrahidratado de cobalto II, material utilizado por Purghel, [15] presentó, siguiendo el patrón de los acetatos, propiedades ópticas de $\alpha_s = 0.91$ y $\varepsilon_T = 0.07$ después de un tratamiento térmico a una temperatura de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Además de la técnica de Spray Pyrolysis, la deposición de los recubrimientos se puede realizar por medio de magnetron sputtering, sol-gel y deposición electro-química. Amri [16] afirma que por medio de la técnica sol-gel se obtienen resultados de $\alpha_s = 0.93$ y $\varepsilon_T = 0.11$ para recubrimientos de óxido de cobre I y II depositados a $170 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, el óxido de cobre experimenta una degradación en la absorción después de ser expuesto a temperaturas muy altas (más allá de $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$) en aire. Esto se asocia con cambios en la estructura química y un decrecimiento en la rugosidad de las superficies. Por medio de magnetron sputtering Dan depositó un tipo de cermet constituido por alúmina, wolframio y aluminio; este compuesto demostró propiedades ópticas de $\alpha_s = 0.948$ y $\varepsilon_T = 0.08$. Después se realizó un tratamiento térmico por 150 h a $330 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los recubrimientos demostraron una excelente resistencia térmica. [17]

Finalmente, se destaca la participación de los precursores creados a partir de acetatos metálicos y cermetes, dado que, en combinación con soluciones acuosas y alcohólicas, crea recubrimientos que cumplen con las características adecuadas para ser absorbedores en colectores de placa plana. También, se menciona la importancia de optimizar los parámetros de deposición (temperatura del sustrato, número de secuencias y tiempo de recocido) y tratamiento térmico para la obtención de recubrimientos duraderos y eficientes.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Antecedentes

4.1.1. Energía solar

La energía solar (la energía radiante del sol recibida en la tierra) es una fuente de energía que tiene importantes ventajas sobre otras y que, para su aprovechamiento, presenta algunas dificultades. Entre sus ventajas se destacan principalmente su naturaleza inagotable, renovable y su utilización libre de polución. Sin embargo, para su utilización, es necesario tener en cuenta su naturaleza intermitente, su variabilidad fuera del control del hombre y su baja densidad de potencia. Estas dificultades conllevan entonces la necesidad de transformarla a otra forma de energía para su almacenamiento y posterior uso. [18]

La energía solar se transforma en la naturaleza en otras formas de energía, siendo las más importantes la electricidad y el calor; esto se realiza por medio de dos tipos de elementos: las celdas solares y los colectores solares.

4.1.2. Celdas solares

Las celdas solares (o paneles solares) son las que producen la energía solar fotovoltaica. Éstas se encargan de transformar en electricidad la radiación solar por medio de células fotovoltaicas integrantes con módulos solares. Esta electricidad se puede utilizar de manera directa, se puede almacenar en acumuladores para un uso posterior, e incluso se puede introducir directamente en la red de distribución eléctrica. [19]

Una célula fotovoltaica es un dispositivo formado por una lámina de material semiconductor, cuyo grosor varía entre los 0.25 mm y los 0.35 mm, generalmente de forma cuadrada y con una superficie de 100 cm² aproximadamente. Cada célula fotovoltaica se compone de una delgada capa de material tipo 'n' y otra de mayor espesor de material tipo 'p'.

Las partes más importantes de una célula solar son las capas de semiconductor, ya que es en ellas donde se liberan los electrones y se produce la corriente eléctrica. Para hacer las capas de las

distintas células solares se utilizan diferentes materiales semiconductores, y cada uno de ellos tiene sus ventajas y sus inconvenientes. [20]

4.1.3. Colectores solares planos

Un calentador solar de agua es aquel sistema que a partir de la energía del sol logra elevar la temperatura del agua. Este sistema se conforma básicamente por un intercambiador de calor, que transforma la energía radiante del sol en calor útil, un tanque acumulador donde se almacena el agua caliente hasta su uso y una serie de conexiones que interconectan estos elementos principales con el fin de que funcione a partir del fenómeno termosifónico. Estos sistemas pueden ser de placa plana, tubos de vacío o de concentración. [21] De esa misma manera, se pueden clasificar los sistemas según el rango de temperatura de trabajo (baja, media y alta temperatura) y según el fluido térmico usado (agua, aire, anticongelante o aceite térmico).

Los captadores solares planos son usualmente utilizados para aplicaciones como calentamiento de agua, calentamiento de aire, para proveer calor a las industrias, entre otros. [22] Por otra parte, es capaz de utilizar tanto la radiación solar de haz directo como la difusa. Para uso residencial y comercial, los colectores planos pueden producir calor a temperaturas suficientemente altas como para calentar piscinas, agua caliente sanitaria y edificios; ellos también pueden operar como una unidad de enfriamiento. Los colectores solares planos alcanzan fácilmente temperaturas entre los 30 y 150 °C aproximadamente. [23]

Las partes del colector solar plano son las siguientes: (1) El marco o la *carcasa* del colector, que soporta toda la estructura del colector; (2) la *cubierta transparente* encargada de producir el efecto invernadero y reducir las pérdidas por convección; (3) el *aislamiento* de los lados y de la parte inferior para impedir las pérdidas de calor; (4) *el arreglo de tubos* a través de los cuales circula el fluido o el aire; y finalmente, la parte en la que se enfoca este proyecto, (5) el *absorbedor*, empleado para convertir la radiación solar en calor y el cual debe poseer las propiedades de alta absorción en el rango ultravioleta y baja emitancia en el infrarrojo. [24].

4.2. Nanotecnología

‘There’s plenty of room at the bottom’ (‘Existe mucho espacio en el fondo’) fue la frase con la que el físico Richard Feynman introdujo el término de *nanotecnología* el día 29 de diciembre de 1959. [25] La nanotecnología se basa en la manipulación de átomos y moléculas individuales para producir materiales a partir de ellos. [26] Esta implica conocimiento físico, químico y biológico a escalas que varían del nanómetro hasta los cien nanómetros. A medida que las escalas de longitud de los materiales disminuyen, los efectos del área de superficie se vuelven extremadamente importantes y aparecen efectos cuánticos que provocan cambios profundos en las propiedades de los materiales y dispositivos, esta ciencia ayuda a entender esas propiedades y permite darles una aplicación. [27]

4.2.1. Películas delgadas

Se entiende por película delgada la capa de material en el rango de fracciones de uno hasta cien nanómetros de espesor. [28]. La mayoría de las películas delgadas interactúan con ondas, por lo cual su grosor debe ser del orden de la longitud de onda de la perturbación con la que interactúa.

En términos generales las películas delgadas se emplean para dos finalidades: la más simple, optimizar alguna o varias de las propiedades de los sustratos a los que recubren o incluso dotarlos de propiedades nuevas. En este caso, se suele referir a las películas delgadas con el término “*recubrimiento*”. La segunda aplicación general es la fabricación de dispositivos con propiedades fisicoquímicas específicas y singulares, que guardan muy poca o ninguna relación con las propiedades iniciales del sustrato, que se comporta aquí como un mero soporte físico. Para este segundo tipo de aplicación no se emplean capas sencillas, sino sistemas multilaminares estratificados. [29]

4.2.2. Generalidades y propiedades de las películas delgadas

Una película delgada debe poseer la mayoría, si no es que todas, de las siguientes características [30]:

- Debe ser químicamente estable en el entorno en el que será utilizada, es decir que no le afecten las condiciones a las que trabajará tales como temperatura, presión, humedad, etc.
- Debe adherirse bien a la superficie que cubre (el sustrato), esto para que sea fácil de limpiar sin quitarle o dañar el recubrimiento.
- Debe tener un espesor uniforme.
- Debe ser químicamente pura o tener una composición química controlada.
- Debe tener una baja densidad de imperfecciones.

No obstante, además de estas características generales las películas delgadas podrían requerirse propiedades especiales para ciertas aplicaciones.

4.2.3. Aplicaciones de las películas delgadas

Entre los campos tecnológicos donde se hace un uso extensivo de películas delgadas se pueden destacar por su relevancia los siguientes [31]:

- En la fabricación de máquinas, motores y herramientas de corte, para aumentar su dureza y su resistencia a la abrasión, evitar la corrosión y el deterioro térmico de piezas sujetas a desgaste brocas, fresas, rodamientos, engranajes, sierras, pistones, turbinas, entre otros.
- En la fabricación de componentes ópticos lentes, espejos, filtros y vidrios planos, para mejorar las propiedades de reflexión y transmisión de luz de los mismos y evitar su corrosión atmosférica.
- En la fabricación de dispositivos electrónicos de estado sólido transistores, memorias, condensadores, resistores, superconductores, diodos, fotodiodos, que constituyen la base de la electrónica.
- En la construcción de superficies bidimensionales, para el almacenamiento magnético de datos y sensores de campo magnético.

- En la fabricación de celdas fotovoltaicas y colectores térmicos solares, para el aprovechamiento de la energía solar.
- Para regular la capacidad de mojado por líquidos hidrofilicidad o hidrofobicidad, en la obtención de superficies autolimpiables, fachadas, vidrios de ventana, parabrisas, espejos, entre otros.
- Para regular la adhesión celular biocompatibilidad, en las superficies de prótesis quirúrgicas dentales, de cadera, de rodilla, cardíacas, abdominales.

4.2.4. Técnicas de preparación de películas delgadas

Las técnicas de preparación de películas delgadas se encuentran dentro de dos grandes grupos: los métodos físicos y los métodos químicos. No obstante, existe un gran abanico de procesos basados en Descargas Luminiscentes, Sputtering Reactivo o Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDAA) que no pueden ser considerados puramente físicos o químicos, sino que, al intervenir en ellos tanto procesos físicos como químicos, estos se combinan entre sí dando lugar a los llamados métodos físico-químicos. [32]

La Figura 1 resume la gran variedad de técnicas que existen para crear capas delgadas y la relación que existe entre ellas.

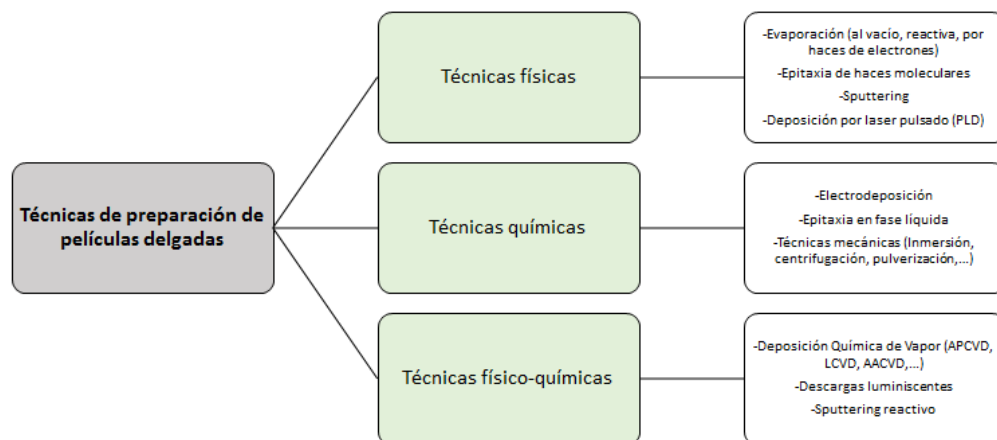


Figura 1. Técnicas de deposición de capas delgadas [33]

4.2.4.1. Deposición Química de Vapor Asistida por Aerosol (CVDAA)

El proceso de Depósito Químico de Vapor (CVD) consiste en la reacción de uno o varios compuestos en forma de gas o vapor para dar un producto sólido en forma de capa delgada. Las fuentes precursoras de estos productos generalmente están en forma de gas o líquido. En ambos casos los reactivos (gas o vapor) han de ser arrastrados a la cámara de reacción en la proporción adecuada para producir el material deseado, una vez que ocurre la reacción. [34]

Un aspecto importante de las reacciones de CVD es la necesidad de *activar los gases precursores* para que se produzca la reacción, ya que en condiciones normales de operación (presión y temperatura) la velocidad de reacción suele ser muy baja. Es precisamente el método empleado en la activación lo que distingue las diferentes técnicas de CVD.

En este trabajo se usará la variación **CVDA** (Depósito Químico de Vapor Asistido por Aerosol, Figura 3). La técnica de depósito químico de vapor (CVD) asistido por aerosol consiste en (i) un proceso de atomización de la solución precursora, la cual genera gotas que se envían (por medio de un gas portador) con cierta velocidad inicial hacia la superficie de un sustrato, (ii) el proceso de transporte de la pulverización de la gota, donde se tiene como objetivo trasladar tantas gotas como sea posible a la superficie del sustrato y (iii) la descomposición del precursor sobre la superficie del sustrato, el precursor se mueve a través del ambiente calentado exponiéndose a diversos cambios físicos y químicos, los cuales dependen del tamaño de la gota y la temperatura ambiente. El material depositado crece a partir del vapor de gotas que pasa muy cerca del sustrato caliente en forma de deposición de vapor químico y las gotas que golpean el sustrato forman un depósito de polvo. [35] Todo esto se puede ilustrar como en la Figura 2.

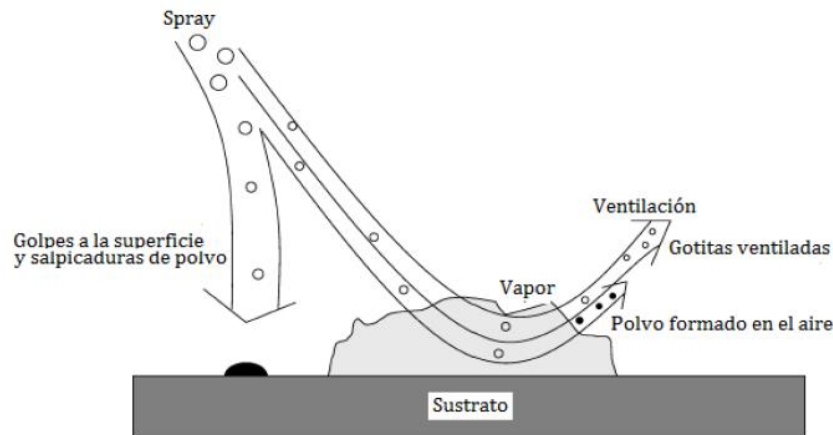


Figura 2. Transporte del aerosol para la formación de películas delgadas [36]

El proceso de atomización se puede realizar mediante diferentes métodos: *aire comprimido* (el líquido se expone a una corriente de aire), *nebulizadores ultrasonidos* (frecuencias ultrasónicas producen las longitudes de onda cortas necesaria para la atomización fina) o *técnicas electrostáticas* (el líquido se expone a un campo eléctrico); la pulverización de la solución difiere para los casos mencionados en el tamaño de gota, la velocidad de atomización y la velocidad inicial de las gotas. [37]

La eficiencia del depósito a través de la técnica depende de variables como: la temperatura del sustrato, el tamaño de la gota, la velocidad de pulverización, la velocidad de enfriamiento después del depósito y la distancia del atomizador al sustrato.

El depósito de películas delgadas por la técnica de CVDA, es utilizado por la comunidad científica debido a su simplicidad y bajo costo de implementación, además realiza recubrimientos de sustratos con geometrías complejas, obtiene una distribución uniforme de la

solución precursora sobre la superficie del sustrato y consigue revestimientos de alta calidad. [38]

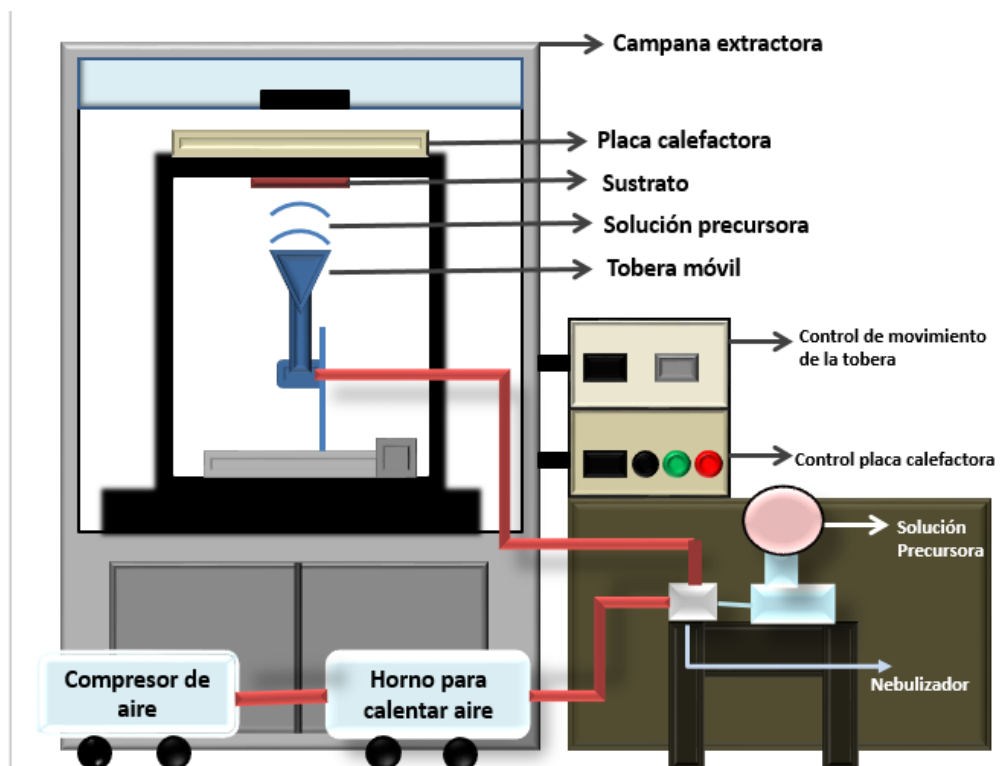


Figura 3. Configuración experimental del CVDA [33]

4.2.5. Dióxido de titanio (TiO_2) y óxido de zinc (ZnO)

El dióxido de titanio es un compuesto químico cuya fórmula es TiO_2 . El titanio es el noveno elemento más común en la Tierra y es un material económico, químicamente estable, es un buen fotocatalizador, además absorbe la luz ultravioleta y es capaz de mantener su color a pesar de estar en exposición a la radiación solar. En el campo de la energía alternativa, una celda solar sensibilizada por colorante es ahora un tema interesante debido a la alta eficiencia de conversión producida con un electrodo de dióxido de titanio poroso que se compone de varias decenas de partículas de tamaño nanométrico. [39] Mientras que para las placas absorbedoras se pueden recomendar muchos óxidos de color (CoO_x , VO_x , FeO_x , etc.) el uso de TiO_2 prístino representa una buena opción debido a la versatilidad de este material, con muy buenas propiedades ópticas y estabilidad térmica. [40]

El óxido de zinc es un material cuya fórmula química es ZnO . Es un semiconductor tipo II-VI que ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas [41], en el desarrollo de componentes para aplicaciones optoelectrónicas. Sus propiedades ópticas y eléctricas han sido

investigadas ampliamente, llegando a ser considerado en la actualidad un material optoelectrónico con cualidades muy promisorias para utilizarse en numerosas aplicaciones tecnológicas: sensores de gas en forma de películas delgadas, láseres ultravioleta y visible, y componentes de celdas solares; los correspondientes bordes de absorción del ZnO corresponden al rango de 2500 a 700 nm, que abarca el espectro visible e infrarrojo cercano de la radiación solar. [42] El óxido de zinc (ZnO) es un material de bajo costo, es un importante semiconductor y es amigable con el medio ambiente. [43].

4.2.5.1. Obtención de los óxidos: Titanio y Zinc

El dióxido de titanio se encuentra comúnmente en una forma negra o de color castaño conocida como rutilo. Las formas naturales que se encuentran menos en la naturaleza son la anatasita y la brooquita. [44]. El rutilo es un óxido con alta densidad de impurezas, por lo que para ser utilizado comercialmente primero se debe purificar por medio de la conversión a cloruro de titanio; este cloruro se hace reaccionar con oxígeno molecular a altas temperaturas (1200 °C), dando como resultado dióxido de titanio.

El óxido de zinc se puede producir por cuatro tipos de procesos: **proceso indirecto** (por el cual el zinc metálico se derrite en un crisol de grafito y se vaporiza; el vapor de zinc reacciona con el aire para formar óxido de zinc. Este es transportado a un ducto de enfriamiento y luego recolectado en una bolsa), **proceso directo** (este proceso comienza con diversos compuestos zinc contaminados; los precursores de zinc son reducidos mediante calentamiento con una fuente de carbón para producir vapor de zinc, el cual es oxidado como en el proceso indirecto), **proceso químico húmedo** (este comienza con soluciones acuosas de sales purificadas de zinc, de las que el carbonato de zinc o el hidróxido de zinc es precipitado; después de precipitado es filtrado, lavado, secado y calcinado), y finalmente está el proceso de **síntesis en el laboratorio** (el cual consiste en crear películas delgadas, nanotubos, conglomerados, entre otros, por métodos como deposición química de vapor, síntesis hidrotérmica) [45]

4.2.5.2. Aplicaciones dióxido de titanio y óxido de zinc

El dióxido de titanio puro es un polvo fino y blanco que proporciona un pigmento blanco y brillante. El dióxido de titanio se ha utilizado durante siglos en una gama de productos industriales y de consumo, lo que incluye pinturas, revestimientos, adhesivos, papel, plásticos y caucho, tintas de impresión, telas y tejidos recubiertos, así como cerámicas, revestimientos de suelos, materiales para techos, cosméticos, dentífricos, jabones, agentes para el tratamiento de agua, productos farmacéuticos, colorantes alimentarios, productos para el automóvil y protectores solares. 2A nanoescala se utiliza en catalizadores y recubrimientos absorbedores para tecnología solar. [46]

El óxido de zinc se utiliza en la industria farmacéutica (como pomada antiséptica), en la industria metalúrgica (para la fabricación de espejos, monedas, componentes electrónicos y para recubrimientos de piezas de acero), en la industria cosmética (como capa protectora en la piel

para evitar la picazón y el ardor, como protector solar y como desodorante), en aplicaciones dentales (se utiliza para la elaboración de cementos dentales para prótesis) y finalmente en la industria de la nanotecnología (como óxido conductor transparente para celdas solares de alta eficiencia). [47]

4.2.6. Técnicas de caracterización de películas delgadas

Para concluir si los precursores, solventes y sustratos son adecuados para su utilización en tecnología solar, primero se deben estudiar sus propiedades físicas. A continuación, se muestra una breve explicación de los métodos de caracterización utilizados en este trabajo.

4.2.6.1. Propiedades estructurales y morfológicas de una película delgada

4.2.6.1.1. Difracción de Rayos X (XRD): La forma en la que se distribuyen en el espacio los átomos de un material es determinante para sus propiedades macroscópicas. Los materiales en el estado sólido se clasifican en cristalinos, semicristalinos o amorfos. En los materiales amorfos no existe ordenamiento periódico; el vidrio y algunos materiales plásticos son los ejemplos más comunes de esta propiedad. [48].

El dióxido de silicio (SiO_2), presenta esta propiedad según como sea enfriado: cuando es cristalino forma el cuarzo y cuando es amorfo forma el vidrio. Desde el punto de vista estructural se puede determinar si un material es amorfo o no al realizar un estudio por Difracción de Rayos X; picos bien definidos indican una estructura cristalina ordenada, mientras que picos anchos y ruidosos indican una estructura amorfa.

4.2.6.1.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM, EDX): Para la caracterización detallada de materiales se usa la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). El SEM le provee al investigador una imagen altamente ampliada de la superficie de un material similar a lo que se esperaría “ver”. Esto tiende a simplificar la interpretación de las imágenes considerablemente. No solamente se obtiene información topológica, sino también información correspondiente a la composición elemental de la superficie del material que se obtiene por medio del módulo EDX. [49]

4.2.6.2. Propiedades ópticas y de una película

La siguiente imagen (Figura 4) ilustra lo que sucede cuando la radiación del sol incide sobre una placa de vidrio recubierta por el material absorbente. En la figura se pueden observar la representación de cuatro procesos importantes a tener en cuenta cuando se habla de las propiedades ópticas de un material: absorptividad, emisividad, Reflectividad y Transmitancia.

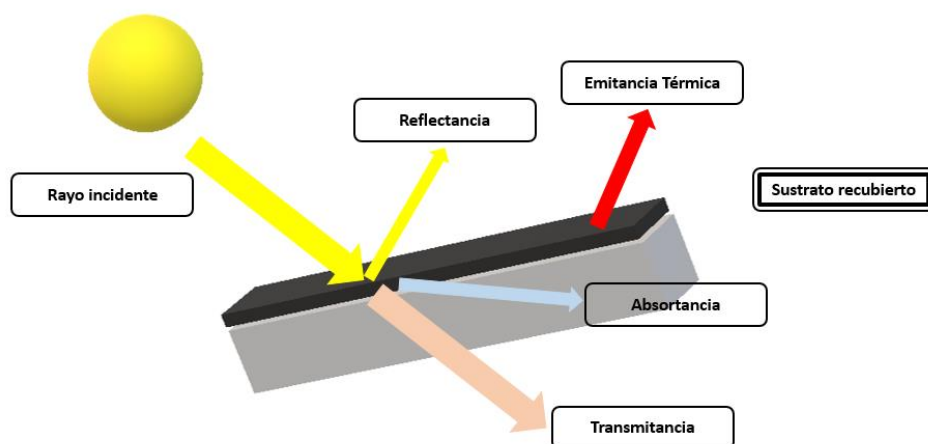


Figura 4. Representación de las propiedades ópticas del absorbedor [33]

- **Transmitancia (τ), Reflectividad (ρ) y Absortividad (α)**

La función primaria de la placa absorbidora es absorber tanta radiación como sea posible mientras emite poco calor, tanto hacia arriba a la atmósfera y hacia abajo a través de la parte posterior de la carcasa, y transferir el calor retenido al fluido que circula bajo él. [50] En general, la absorción de energía solar que choque con una placa absorbente debe ser lo más alta posible, pero se debe minimizar *la re-emisión* (pérdidas en forma de calor que se dan usualmente en el rango infrarrojo entre los 2500 y 25000 nm) hacia fuera del colector.

Normalmente, las placas absorbentes reciben un revestimiento superficial que aumenta la fracción de radiación solar disponible *absorbida* por la placa (absortancia que se da usualmente en el rango ultravioleta entre los 250 y los 2500 nm). Los recubrimientos de color negro, para los cuales α varía entre 0.92 y 0.98, se aplican generalmente por spray Pyrolysis, y luego se tratan térmicamente para evaporar disolventes y mejorar la adherencia. :-

Idealmente se quisiera que la superficie fuera *selectiva*, absorbiendo todas las longitudes de onda solares y no emitiendo ninguna de las longitudes de onda en forma de calor, de modo que más calor pudiera ser transferido al líquido o gas de funcionamiento; para tal superficie se tiene una $\alpha = 1$ y $\varepsilon = 0$. Pueden fabricarse absorbedores selectivos que se aproximen a este ideal, y varios están disponibles comercialmente. [51] Esta selectividad se puede calcular como la razón entre la absortancia y la emitancia. Un buen absorbedor cuenta con una selectividad mayor a 12, sin embargo, el ideal se encuentra alrededor de 30 ($\alpha = 0.95$ y $\varepsilon = 0.05$).

Como la radiación que incide sobre un cuerpo solamente puede absorberse, reflejarse o transmitirse, la suma de la absortancia, la Reflectancia y la transmitancia ha de ser igual a la unidad: [52]

5. METODOLOGÍA

Para llevar a cabo el proyecto, se desarrolló la metodología experimental descrita en las siguientes etapas.

ETAPA 1 - Precursores, solventes y sustratos:

Los precursores utilizados fueron polvos de Titanio (IV) Oxiacetilacetionato con una pureza de 90% (Figura 5) y Acetato de zinc con una pureza de 99,99% (Figura 6). Estos precursores disueltos en metanol (Figura 7), en contacto con el aire caliente del proceso de CVDA se convierten en óxido de titanio y óxido de zinc respectivamente. Como solvente se utilizó Metanol (Alcohol metílico) con una pureza del 99,8%.

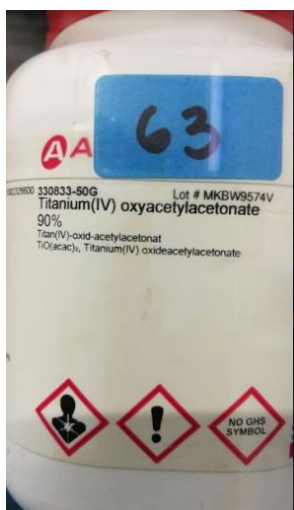


Figura 5. Titanio (IV) [33]



Figura 6. Acetato de zinc [33]



Figura 7. Metanol [33]

Como sustratos se utilizaron placas de vidrio borosilicato cortadas con un esfero con punta de diamante (Figura 8, Figura 9) con dimensiones utilizadas de 7.5 x 2.5 cm y espesor de 2 mm. Este vidrio se caracteriza por ser utilizado en instrumentos ópticos por sus buenas propiedades mecánicas (baja dilatación) y su alta Transmitancia en el rango UV-Visible-IR (entre 300 y 2500 nm). El índice de refracción del vidrio es 1,47 y además su punto de reblandecimiento es alrededor de 530 °C. [53]

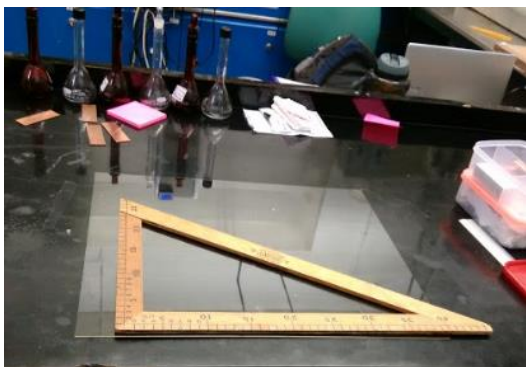


Figura 8. Placa de vidrio borosilicato [33]



Figura 9. Esfero con punta de diamante [33]

ETAPA 2 – Limpieza de los sustratos:

Para la limpieza de los sustratos se sigue un procedimiento estandarizado por el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), sede Chihuahua, México.

- Las placas de vidrio se deben lavar con agua desionizada y un jabón libre de fosfatos; se debe tallar si rayar. Esto se hace con el fin de que el sustrato quede libre de cualquier suciedad.
- Una vez estén libres de suciedad, se deben poner en baño ultrasónico con acetona durante veinte minutos (Figura 10, Figura 11). La acetona quita grasas y compuestos orgánicos, y la cavitación del baño ultrasónico desprende aglomerados de partículas adheridos al vidrio.
- Finalmente deben ponerse en baño ultrasónico de nuevo, pero esta vez con metanol para terminar de eliminar todas las impurezas.



Figura 10. Sustratos listos para el baño ultrasónico [33]



Figura 11. Sustratos en baño ultrasónico [33]

Una vez terminada la etapa de limpieza se deben secar individualmente con pañuelos antiestáticos y deben ser guardados en cajas Petri para su posterior uso. (Figura 12 y Figura 13)



Figura 12. Pañuelos para el secado de los sustratos [33]



Figura 13. Cajas Petri [33]

ETAPA 3 – Condiciones de síntesis de las películas delgadas de TiO_2 y ZnO :

Para preparar la solución precursora es necesario conocer el peso molecular de las sales dado que la concentración de las soluciones se maneja por molaridad; para el Titanio (IV) se utilizó una concentración molar de 0.05 M y para el acetato de zinc 0.1 M. Los cálculos de los componentes a utilizar se muestran a continuación

$$((262,12 \text{ g/mol}) * (0,05 \text{ mol/L}) * (0,1 \text{ L}) * (100\% \text{ titanio}))/100 = 1,3106 \text{ g de titanio IV}$$

$$((262,12 \text{ g/mol}) * (0,05 \text{ mol/L}) * (0,2 \text{ L}) * (100\% \text{ titanio}))/100 = 2,6212 \text{ g de titanio IV}$$

$$((183,48 \text{ g/mol}) * (0,1 \text{ mol/L}) * (0,2 \text{ L}) * (100\% \text{ zinc}))/100 = 3,6696 \text{ g de acetato de zinc}$$

Después de hacer los cálculos respectivos se obtiene que se utilizará un total de 1.3106 g y 2.6212 g de Titanio (IV) para la deposición del óxido de titanio y 3.6696 g de Acetato de zinc para la deposición de óxido de zinc.

El solvente utilizado (metanol) es de origen orgánico por lo que las sales precursoras del tipo acetilacetato y tipo acetatos son solubles en él. Las condiciones para la deposición de las películas delgadas están dadas por las Tablas 1 y 2. Finalmente, es importante mencionar que una capa equivale a una pasada, es decir, medio periodo de movimiento de la tobera.

MUESTRA	SAL PRECURSORA	SOLVENTE	SUSTRATO	TEMPERATURA [°C]	VELOCIDAD [cm/min]	PASADAS
10 001B	Titanio (IV)	Metanol (100 mL)	Vidrio borosilicato	500	1	2
10 002B	Titanio (IV)	Metanol (100 mL)	Vidrio Borosilicato	450	1	10
10 003B	Titanio (IV)	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	400	1	1
10 004B	Titanio (IV)	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	400	1	2
10 005B	Titanio (IV)	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	400	1	3
10 006B	Titanio (IV)	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	400	1	4
10 007B	Titanio (IV)	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	400	1	5
10 008B	Titanio (IV)	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	400	1	10

Tabla 1. Condiciones para la deposición de las películas de óxido de titanio [33]

MUESTRA	SAL PRECURSORA	SOLVENTE	SUSTRATO	TEMPERATURA [°C]	VELOCIDAD [cm/min]	PASADAS
60 001B	Acetato de zinc	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	450	1	1
60 002B	Acetato de zinc	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	450	1	2
60 003B	Acetato de zinc	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	450	1	3
60 004B	Acetato de zinc	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	450	1	4
60 005B	Acetato de zinc	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	450	1	5
60 006B	Acetato de zinc	Metanol (200 mL)	Vidrio Borosilicato	450	1	10

Tabla 2. Condiciones para la deposición de las películas de óxido de zinc [33]

ETAPA 4 - Síntesis de las películas delgadas por medio de la técnica CVDA:

Las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los recubrimientos dependen en gran medida de los parámetros de deposición, los precursores y los solventes utilizados. Sin embargo, las peculiaridades de construcción del equipo empleado también influyen en las características de los recubrimientos.

En la tabla 3 se listan los elementos que se utilizaron para realizar la deposición, y en la Figura 14 se presenta el equipo de CVDAa utilizado:

Equipo	Marca
Nebulizador	Módulo Sonaer 241-TM
Cristal piezoeléctrico	Cristal piezoeléctrico 24Au
Baño ultrasónico	Cole Parmer 8892
Sistema de gas de arrastre	MFC-Omega-S1400

Tabla 3. Equipos utilizados en la síntesis de los recubrimientos [53]



Figura 14. Equipo CVDAa utilizado [33]

ETAPA 5 – Caracterización de propiedades físicas de las películas delgadas:

Una vez depositados los recubrimientos se deben estudiar la composición elemental, las propiedades morfológicas, estructurales y las propiedades ópticas de los materiales obtenidos con el propósito de encontrar las condiciones de síntesis que dieron lugar a materiales adecuados para su uso específico dentro del dispositivo que se querría construir. Para esto las muestras fueron caracterizadas usando las técnicas que se mencionan a continuación:

a. Morfológicas y estructurales:

- Difracción de Rayos X (XDR)

Para este proyecto, las muestras se estudiaron con un difractómetro de rayos x PANalytical modelo X'Pert PRO presente en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados – CIMAV, sede Chihuahua (México).

- Para la identificación de fases se utilizó el programa *PANalytical X'Pert HighScore*

Los parámetros utilizados para realizar el barrido por Rayos X se presentan en la Tabla 4.

Ánodo	Cu
Labda Alpha 1	1.54060
Labda Alpha 2	1.54443
Ratio Alpha 2-1	0.50000
Voltaje del generador	40 V
Corriente del tubo	30 A
Ángulo de la toma de datos	20.025° – 79.975°
Tipo de escaneo	Continuo
Tiempo de escaneo	9.00 s

Tabla 4. Parámetros de barrido para la Difracción de Rayos X [33]

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El estudio por Microscopio Electrónico de Barrido se realizó en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados – CIMAV, en la sede de Chihuahua (México). Este SEM es de la referencia JEOL JSM-7401F y sus especificaciones son: filamento de tungsteno, máxima resolución a 3.5 nm, voltaje acelerador de 30 kV, amplificación de 45x a 300000x, detectores de electrones secundarios y retrodispersados, y finalmente sistema EDS. Con este Microscopio se midió grosor de la superficie, se tomaron micrografías y se determinó la composición química.

b. Ópticas:

- Espectroscopia UV-Vis-NIR

La Reflectancia en este caso se midió con un Espectrofotómetro UV-Vis modelo Evolution 220.

6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1. Caracterización física del sustrato utilizado

Como sustrato se utilizó vidrio borosilicato el cual cuenta con propiedades que ayudan a la formación del material de interés [54] debido a que:

- Tiene un punto de fusión de 550 °C, lo que permite que el material no se reblandezca cuando se está realizando la síntesis.
- Tiene alta Transmitancia por lo que no interfiere en la caracterización de las propiedades ópticas del material de interés que se crece en su superficie.

Para realizar un estudio adecuado de los materiales depositados sobre la superficie del vidrio es conveniente caracterizar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas del mismo.

❖ Propiedades estructurales.

Con el objetivo de conocer el tipo de fase presente en el sustrato de vidrio borosilicato se realizó un análisis por medio de DRX, obteniendo el difractograma que se presenta en la Figura 15. Se puede observar un pico ancho y ruidoso que no corresponde a una fase cristalina ordenada, por lo que se concluye que el vidrio borosilicato posee una fase amorfa.

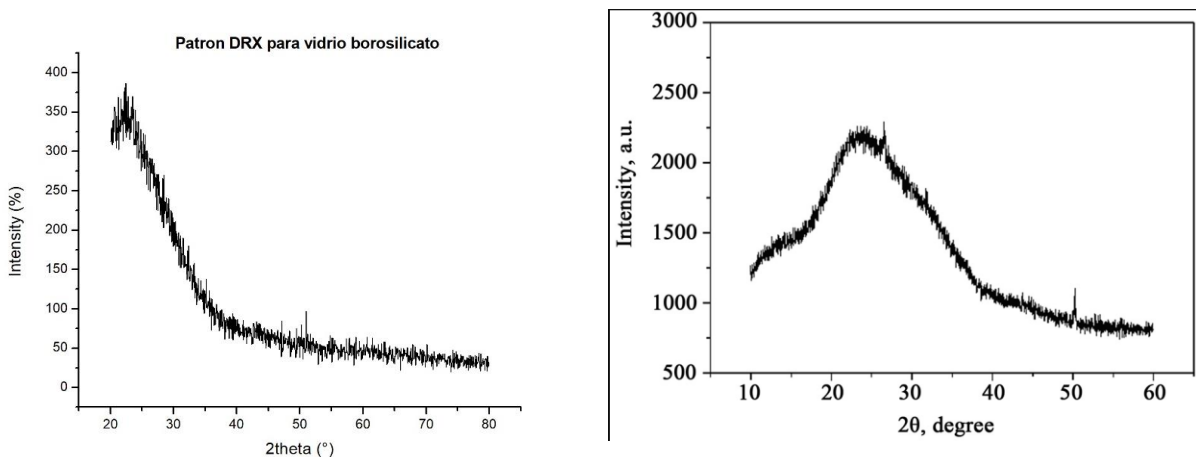


Figura 15. Análisis estructural del sustrato de vidrio borosilicato vs estudio realizado por los autores [33], [64]

❖ Propiedades morfológicas.

Dentro de la caracterización morfológica, la característica más importante está dada por la composición elemental, obtenida por el módulo EDS del SEM. Los resultados enseñados a continuación (Tabla 5) son un promedio de los resultados obtenidos al medir la composición química en tres zonas diferentes del sustrato:

Elemento	% atómico	% peso
O	72,12	59,8
Ni	1,95	5,96
Na	4,85	5,77
Al	2,02	2,83
Si	14,7	21,4
K	0,83	1,68
Ti	0,11	0,27
Zn	0,02	0,09

Tabla 5. Composición química del vidrio borosilicato [33]

Los componentes presentes en este sustrato son Oxígeno (O), Níquel (Ni), Sodio (Na), Aluminio (Al), Silicio (Si), Potasio (K), Titanio (Ti) y Zinc (Zn). Estos elementos se encuentran de forma natural en el vidrio borosilicato. El Oxígeno (72,12 %) y el Silicio (14,7%) fueron los componentes que más se encontraron en este análisis, y esto se debe a que el material tiene como fórmula química principal el SiO₂ (dióxido de silicio).

❖ **Propiedades ópticas.**

Como se mencionó en capítulos anteriores, el 100% de la luz incidente en el material se compone de la suma de la Transmitancia, la Reflectancia y la Absortancia, por lo que para calcular la Absortancia se midió la Transmitancia y la Reflectancia en el rango de longitud de onda de los 230 a los 1000 nm (región visible), ya que para longitudes de onda mayores a 1000 nm la absortancia es igual a cero [54]. La Figura 16 representa el espectro de Transmitancia, Reflectancia y Absortancia para un sustrato de vidrio borosilicato plano de 2 mm de grosor.

Propiedades ópticas del sustrato

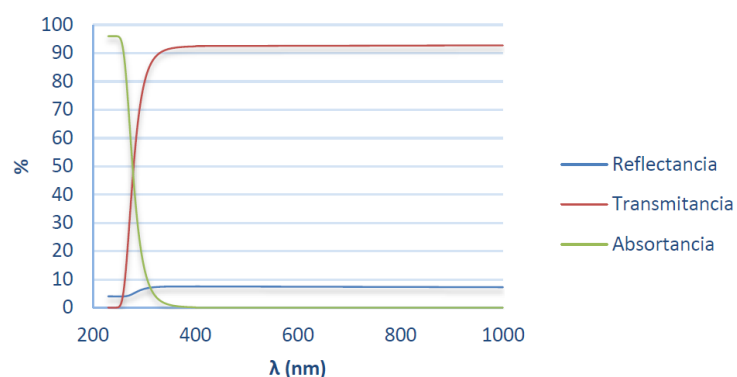


Figura 16. Propiedades ópticas del sustrato de vidrio borosilicato [54]

En los resultados se puede observar un valor de Transmitancia del 92.5% en la región visible del espectro; la reflectancia máxima se presenta en 7.0% y la mínima en 4.0% aproximadamente. Estos valores son importantes para determinar cómo mejoran las propiedades ópticas una vez se deposite la capa de óxido conductor (en este caso dióxido de titanio y óxido de zinc). Finalmente, como es de esperarse, la absortancia comienza a disminuir desde los 250 nm aproximadamente hasta convertirse en 0% aproximadamente 350 nm.

6.2. Resultados obtenidos para los recubrimientos de TiO_2 y ZnO

Las fotografías de las muestras obtenidas de dióxido de titanio por la CVDA se presentan en la Figura 17. A – Figura 17. F, en función del número de capas depositadas.



**A. Dióxido de titanio 10 capas
(10 008B)**



**B. Dióxido de titanio 5 capas
(10 007B)**



**C. Dióxido de titanio 4 capas
(10 006B)**



**D. Dióxido de titanio 3 capas
(10 005B)**



**E. Dióxido de titanio 2 capas
(10 004B)**



**F. Dióxido de titanio 1 capa
(10 003B)**

Figura 17. Muestras de dióxido de titanio con diferentes grosores [33]

Las muestras obtenidas de óxido de zinc por la técnica de CVDAA se presentan a continuación en la Figura 18. A – Figura 18. F. Se puede observar en la parte inferior la presencia de una lámina de papel aluminio la cual se colocó para facilitar su manipulación.



**A. Óxido de zinc 10 capas
(60 006B)**



**B. Óxido de zinc 5 capas
(60 005B)**



**C. Óxido de zinc 4 capas
(60 004B)**



**D. Óxido de zinc 3 capas
(60 003B)**



**E. Óxido de zinc 2 capas
(60 002B)**



**F. Óxido de zinc 1 capa
(60 001B)**

Figura 18. Muestras de óxido de titanio con diferentes grosores [33]

De las muestras depositadas, se eligieron la que contienen mayor número de capas (10 008B – 10 capas, 10 007B – 5 capas, 60 006B – 10 capas, 60 005B – 5 capas) debido a que poseen fases definidas, superficies y grosores uniformes, y propiedades ópticas apreciables respecto a las que poseen menores capas. También, es importante destacar que los recubrimientos demuestran tener buena adherencia al sustrato dado que no se desmorona pasando un pañuelo sobre la superficie.

6.3. Pruebas estructurales y morfológicas de las capas de TiO_2 y ZnO

6.3.1. Difracción de Rayos X (DRX):

La estructura cristalina de las muestras se determinó por medio de Difracción de Rayos X. En la Figura 19 y la Figura 20 se presentan los patrones de difracción obtenidos para las muestras crecidas a temperatura y presión ambiente, y sin ningún tipo de tratamiento térmico.

Para las muestras analizadas por medio de Difracción de Rayos X se identificaron las fases presentes por medio de la obtención de la carta cristalográfica usando el software *PANalytical X'Pert HighScore*. La fase identificada para el dióxido de titanio fue una anatasa tetragonal con su correspondiente código ICSD 009853 (y con parámetros de red $a = 3.7892 \text{ \AA}$, $b = 3.7892 \text{ \AA}$ y $c = 9.5370 \text{ \AA}$), mientras que para el óxido de zinc se esperaba identificar una estructura hexagonal de una wurtzita. De manera análoga, Masayuki [60] depositó películas delgadas de titanio oxiacetilacetinado por medio de CVD a temperaturas mayores de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ detectando una fase única de anatasa tetragonal. Realizando más pruebas, el autor determinó que la temperatura adecuada para sintetizar la anatasa y tener alta cristalinidad de la muestra es $500 \text{ }^\circ\text{C}$. De la misma manera, Sáenz-Trevizo [61] depositó, por medio de la técnica CVDA, capas de óxido de zinc sobre una base de nanotubos de dióxido de titanio. De acuerdo al análisis por DRX, se encontró que las muestras son policristalinas; siendo el dióxido

de titanio una anatasa y el óxido de zinc una wurtzita (perteneciente a un sistema cristalino hexagonal). Estos trabajos presentan interés porque confirman los sistemas cristalinos obtenidos por el análisis con X'pert.

En la obtención de la carta cristalográfica del dióxido de titanio perteneciente a este trabajo los picos de difracción obtenidos por los autores tuvieron un emparejamiento preciso con los picos obtenidos de forma experimental (como se muestra en la figura 19). Sin embargo, los picos teóricos del óxido de zinc difirieron de los picos experimentales; los picos pertenecientes a los planos $\{1\ 0\ 0\}$, $\{1\ 1\ 0\}$, $\{2\ 0\ 0\}$ y $\{2\ 0\ 1\}$ no se acoplaron.

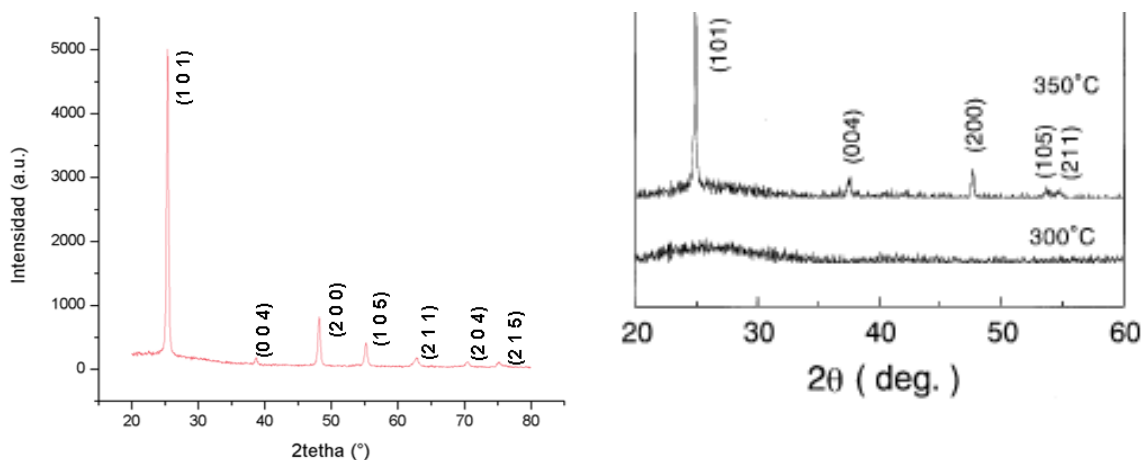


Figura 19. Difractograma obtenido para dióxido de titanio 10 capas (10 008B) [33], [66]

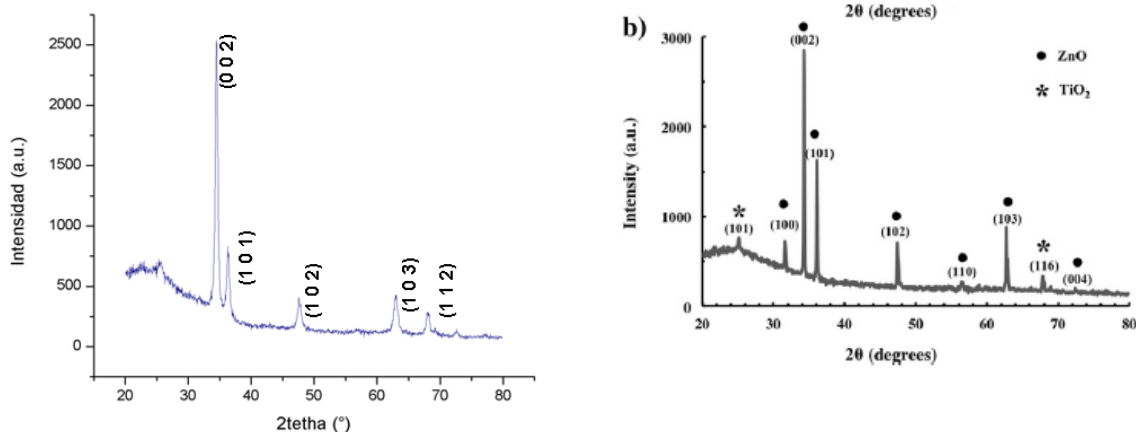


Figura 20. Difractograma obtenido para óxido de zinc 5 capas (60 005B) [33], [65]

Finalmente, en las figuras 19 y 20 se realiza una comparación con artículos científicos en revistas indexadas [65, 66]; para el dióxido de titanio se confirma que los picos encajan de manera exacta. Para el óxido de zinc se puede ver que algunos de los picos no encajan por lo que se debe hacer una revisión complementaria.

6.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):

La Microscopia Electrónica de Barrido tiene tres componentes principales que aportan información acerca de la morfología de la superficie. A continuación, se estudian los resultados para los depósitos con más capas (5 y 10 capas) de dióxido de titanio y algunos correspondientes al óxido de zinc.

- **Grosor**

Las Figuras 21.A y 21.B corresponden al grosor obtenido para los recubrimientos de 5 y 10 capas de dióxido de titanio. El grosor del recubrimiento está directamente relacionado con el número de capas depositadas. Específicamente para el dióxido de titanio, el color es un indicador de esta propiedad; de esa manera, el color cambia dependiendo del grosor [Ver anexos, parte A].

Idealmente, un recubrimiento que va a ser utilizado para tecnología solar debe tener un grosor mayor a 200 nm, pero menor a 800 nm [56]; es por esto que el ideal de capas debe ser mayor a cinco. Un número menor de capas es comúnmente utilizado como capa barrera, lo que no satisface los intereses de este trabajo.

En este caso se presentan los grosores medidos por SEM para los recubrimientos de dióxido de titanio de 5 y 10 capas. El recubrimiento de 5 capas posee un grosor promedio de 130 nm, mientras que el de 10 capas posee un grosor promedio de 288 nm. Se puede observar que los colores obtenidos para los recubrimientos (haciendo una comparación con la Tabla 9 - Anexos parte A) coinciden con los grosores obtenidos por las mediciones del SEM.

Para los fines de este trabajo, en cuanto a grosor, el recubrimiento de 10 capas sería el más adecuado para ser utilizado en celdas y colectores solares.

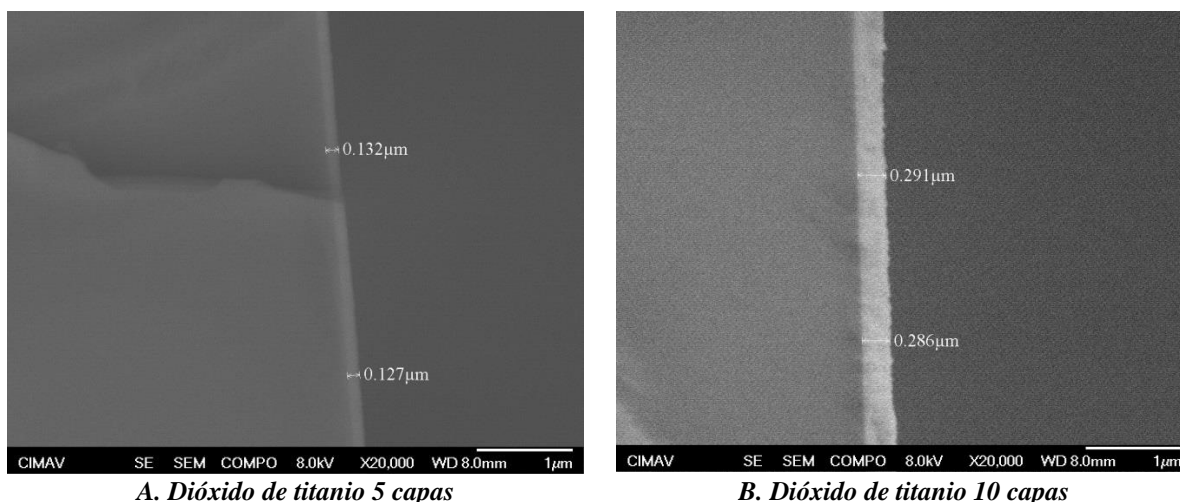


Figura 21. Grosores para el dióxido de titanio (5 y 10 capas) [33]

La autora Amézaga en su trabajo [62] deposita capas delgadas de óxido de zinc por medio de la técnica CVDA a una temperatura de 450 °C sobre sustratos planos de vidrio borosilicato. El depósito se realizó durante 14 minutos (aproximadamente 5 capas). Para estos parámetros de deposición el grosor del recubrimiento fue 70 nm. Esto es un buen aproximado para los

resultados de este trabajo para el recubrimiento de 5 capas de óxido de zinc dado la similitud de los parámetros utilizados.

- **Micrografías**

La morfología superficial de las muestras se analizó por Microscopía Electrónica de Barrido. En la Figura 22 se presentan las imágenes de los recubrimientos de dióxido de titanio 5 y 10 capas (Figura 22. A y Figura 22. B), y para óxido de zinc 5 capas (Figura 22.C).

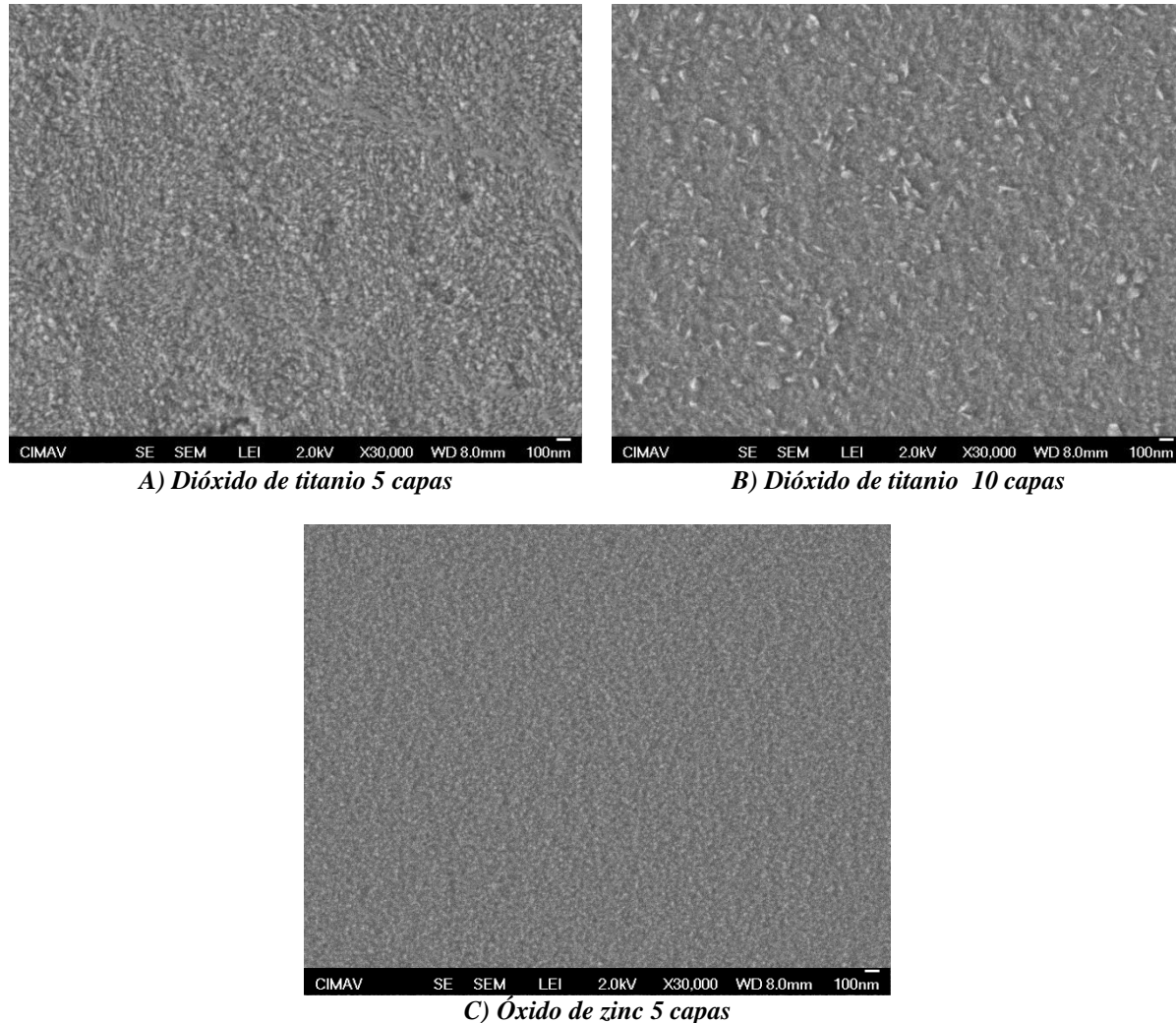


Figura 22. Micrografías de las superficies con 300000 aumentos para A) Dióxido de titanio 5 capas, B) Dióxido de titanio 10 capas y C) Óxido de zinc 5 capas [33]

Se puede observar para todos los recubrimientos que la superficie es lisa, uniforme (puesto que el sustrato no se ve a través del recubrimiento) y sin grietas; sin embargo, aunque ambos materiales muestran una morfología superficial con granos cristalinos, los de las películas de TiO_2 son en general mayores. De esa manera, los granos presentes para el dióxido de titanio presentan un tamaño aproximado de 80 nm para el recubrimiento de 5 capas y de 95 nm para el recubrimiento

de 10 capas; mientras que los granos de óxido de zinc son de 15 nm para el recubrimiento de 5 capas y de 30 nm para el recubrimiento de 10 capas.

El tamaño de grano, a su vez, también determina el espesor. Es por esto que los recubrimientos de dióxido de titanio poseen un espesor mayor, y un cambio de color más notorio.

- **EDS (análisis elemental)**

Luego de tomar las micrografías se analizaron las películas de dióxido de titanio (5 y 10 capas) y las películas de óxido de zinc (5 capas) en EDS por Microscopio Electrónico de Barrido para observar la influencia del número de capas y del sustrato utilizado en la composición química final de las películas sintetizadas.

Los resultados mostrados a continuación (Tabla 7 y Tabla 8) son un promedio de los resultados obtenidos al medir la composición química en diferentes zonas del recubrimiento para 5 y 10 capas de dióxido de titanio:

Elemento	% Atómico
O	51,18
Na	0,07
Al	0,27
Si	11,27
K	3,26
Ti	16,39
Zn	2,04

Tabla 6. Análisis elemental para dióxido de titanio 5 capas [33]

Elemento	% Atómico
O	52,54
Na	2,05
Al	0,35
Si	7,03
K	2,56
Ti	16,14
Zn	1,60

Tabla 7. Análisis elemental para el dióxido de titanio 10 capas [33]

De la misma manera se estudiaron los resultados obtenidos para composición elemental en diferentes zonas del recubrimiento de óxido de zinc para 5 capas (Tabla 9):

Elemento	% Atómico
C	1,85
O	56,67
Na	1,09
Al	0,12
Si	10,68
K	3,04
Ti	1,32
Zn	4,89

Tabla 8. Análisis elemental para óxido de zinc 5 capas [33]

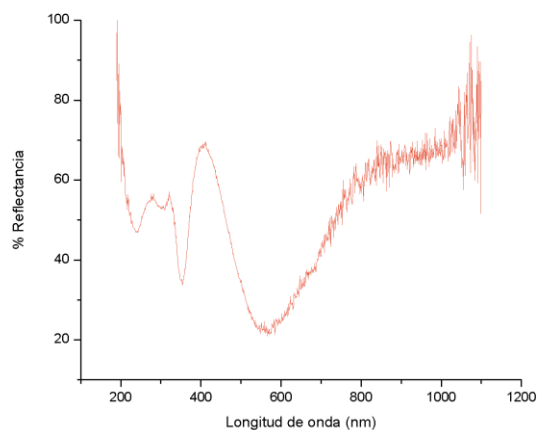
Es importante mencionar que en ambos casos se restó el contenido del porcentaje químico de cada elemento del vidrio borosilicato para que no interfiera con el porcentaje químico de las capas analizadas. Además, el resultado presentado es el promedio del análisis elemental de tres zonas diferentes de la muestra. En el caso del dióxido de titanio, el zinc es una contaminación, puesto que ni el dióxido de titanio ni el vidrio borosilicato contienen zinc.

Del análisis de la composición química por EDS se puede concluir que el porcentaje atómico no depende del número de capas, sino del compuesto utilizado como precursor. También, para los depósitos de dióxido de titanio los componentes que tienen mayor cantidad son el oxígeno, el silicio y el titanio (Tabla 7 y Tabla 8); esto se debe que los elementos químicos más destacados provienen del sustrato de silicio (cuya fórmula química es SiO_2 , y además porque el elemento precursor utilizado fue titanio IV). Análogamente, para los recubrimientos de óxido de zinc los componentes de mayor cantidad son oxígeno, silicio y zinc; si bien el zinc no se presenta en mayor cantidad se debe a que la capa es muy delgada (15 nm aproximadamente). Para los granos pequeños (Figura 22.A y Figura 22.C) se presenta una menor cantidad de porcentaje atómico.

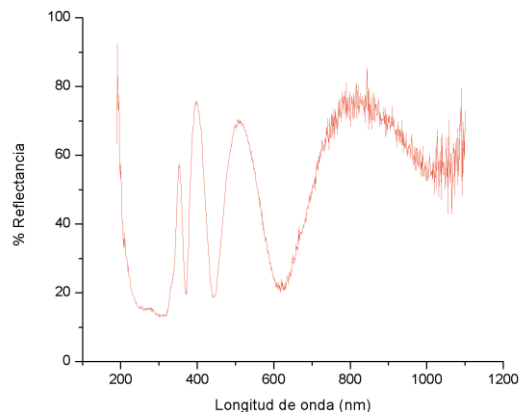
6.4. Pruebas ópticas de las capas de TiO_2 y ZnO

6.4.1. Espectrofotometría UV-Vis

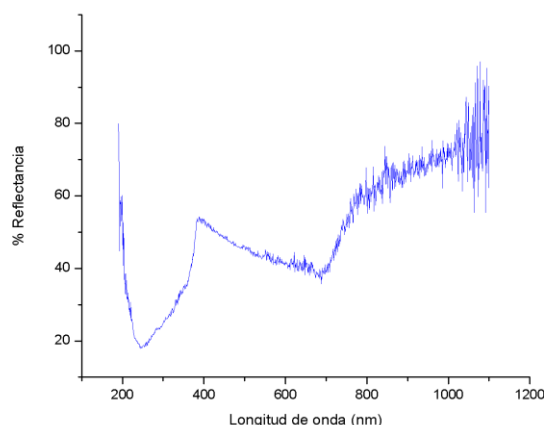
Se evaluó la propiedad óptica de la Reflectancia de las películas de dióxido de titanio y óxido de zinc (5 y 10 capas en ambos casos). Se eligieron estos recubrimientos porque presentan fases cristalográficas definidas y propiedades morfológicas adecuadas para su estudio (películas lisas, sin grietas y uniformes); el tener estas propiedades asegura una medida de Transmitancia más precisa. Los resultados se presentan en la Figura 23.A-D.



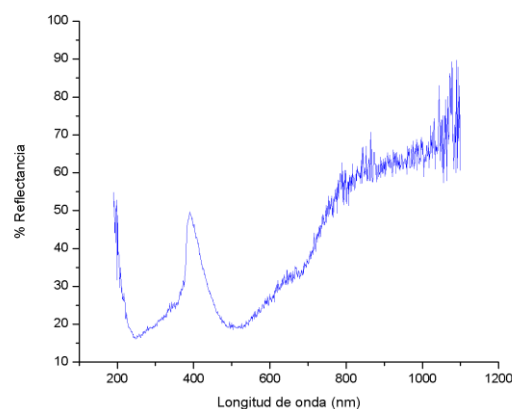
A) Reflectancia dióxido de titanio 5 capas



B) Reflectancia dióxido de titanio 10 capas



C) Reflectancia óxido de zinc 5 capas



D) Reflectancia óxido de zinc 10 capas

Figura 23. Reflectancia de las muestras de A) Dióxido de titanio 5 capas, B) Dióxido de titanio 10 capas, C) Óxido de titanio 5 capas, D) Óxido de titanio 10 capas [Ver anexos, parte B]

Las oscilaciones enseñadas en las gráficas son indicadores del espesor de las películas [Ver anexos, Parte B]. En el caso de la película de dióxido de titanio cinco capas, cuatro picos son aproximadamente 150 – 200 nm; para el dióxido de titanio diez capas seis picos indican aproximadamente 300 nm. Finalmente, para el óxido de zinc se pueden observar en la Figura 23-C y la Figura 23-D tres picos que indican aproximadamente 60-70 nm.

Estos resultados se pueden corroborar con los obtenidos en el estudio de morfología por SEM realizado en el ítem anterior. Además, es importante mencionar que son valores aproximados de grosor y que para obtener una completa seguridad de los mismos se deben realizar más pruebas.

La reflectancia promedio para los recubrimientos de dióxido de titanio cinco capas es 52,83%, mientras que para los de 10 capas es 49,67%. La reflectancia promedio para los recubrimientos de óxido de zinc cinco capas es 50,48%, mientras que para los de 10 capas es 41,66%. Se puede observar que para mayor número de capas, la reflectancia disminuye.

Es necesario en un futuro realizar las mediciones de la Transmitancia para determinar la absorbancia de estos recubrimientos. Esto se haría con el objetivo de determinar si estos recubrimientos son adecuados o no para ser utilizados colectores y celdas solares.

6. CONCLUSIONES

Se sintetizaron películas delgadas de dióxido de titanio de una, dos, tres, cuatro, cinco y diez capas sobre vidrio borosilicato a 500 °C, 450 °C y 400 °C; como sal precursora se utilizó Titanio IV Oxiacetilacetinado con una pureza de 90% y como solvente metanol. De la misma manera, se sintetizaron películas delgadas de óxido de zinc de una, dos, tres, cuatro, cinco y diez capas sobre vidrio borosilicato a 450 °C; como sal precursora se utilizó Acetato de zinc con una pureza de 99,99% y como solvente metanol. Todos los depósitos fueron sintetizados por medio de la técnica de Depósito Químico de Vapor asistido por Aerosol (CVDAA).

El vidrio borosilicato posee una fase amorfa (es decir que no corresponde a una fase cristalina ordenada); sin embargo, una vez se depositan las capas de dióxido de titanio y óxido de zinc sobre el mismo, el dióxido de titanio presenta una anatasa tetragonal y se esperaba una fase hexagonal para el óxido de zinc. Un estudio a profundidad debe realizarse para determinar el compuesto presente en el DRX.

El estudio morfológico realizado para las muestras de zinc y titanio por medio de SEM muestra tres resultados globales:

- **Grosor:** El grosor del recubrimiento está directamente relacionado con el número de capas depositadas. Específicamente para el dióxido de titanio, el color es un indicador de esta propiedad; de esa manera, el color cambia dependiendo del grosor [Ver anexo, parte A].

- **Micrografías:** Para todos los recubrimientos la superficie es lisa, uniforme y sin grietas. La razón por la que los recubrimientos de dióxido de titanio cambian de color más rápido que los de óxido de zinc, es debido a que los cristales tienen una tasa de crecimiento mayor.
- **EDS (composición química):** Del análisis de la composición química por EDS se puede concluir que el porcentaje atómico no depende del número de capas, sino del compuesto utilizado como precursor.

Finalmente, se evaluó la reflectancia de las películas de dióxido de titanio de cinco y diez capas, y la reflectancia de las películas de óxido de zinc cinco y diez capas. Se eligieron estos recubrimientos porque presentan fases cristalográficas definidas y propiedades morfológicas adecuadas para su estudio. Las oscilaciones obtenidas son indicadores del espesor de las películas [Ver anexos, Parte B]. En el caso de la película de dióxido de titanio cinco capas, cuatro picos son aproximadamente 150 – 200 nm; para el dióxido de titanio diez capas seis picos indican aproximadamente 300 nm. Es necesario realizar en un futuro la medición de la Transmitancia de estos recubrimientos para calcular con los resultados la absorptancia y, finalmente, determinar si estos recubrimientos son adecuados para ser utilizados en celdas y colectores solares.

La reflectancia promedio para los recubrimientos de dióxido de titanio cinco capas es 52,83%, mientras que para los de 10 capas es 49,67%. La reflectancia promedio para los recubrimientos de óxido de zinc cinco capas es 50,48%, mientras que para los de 10 capas es 41,66%. Se puede observar que para mayor número de capas, la reflectancia disminuye.

7. DIVULGACIÓN

8.1. Congresos y encuentros

- Título del trabajo: Deposición y caracterización de películas delgadas cermet por medio de la técnica CVDA con aplicaciones en tecnología solar.

Autores: Sarah Hincapié Usuga, Bayron Esteban Rios Bravo.

Evento: Séptimo encuentro departamental de semilleros de investigación

Institución organizadora: REDDSI

Lugar y fecha: Pereira, Colombia – 17 de mayo de 2017

Presentación oral.

- Título del trabajo: Deposición y caracterización de películas delgadas cermet por medio de la técnica CVDAA con aplicaciones en tecnología solar.

Autores: Sarah Hincapié Usuga, Bayron Esteban Rios Bravo.

Evento: Séptimo encuentro regional de semilleros de investigación

Institución organizadora:

Lugar y fecha: Manizales, Colombia - 18 y 19 de octubre de 2017

Presentación oral.

- Título del trabajo: Estudio comparativo de las propiedades mecánicas y ópticas de pinturas comerciales de alta temperatura depositadas sobre sustratos metálicos con aplicaciones en calentadores solares.

Autores: Sarah Hincapié Usuga, Bayron Esteban Rios Bravo.

Evento: XXVII Congreso Nacional de Física

Institución organizadora: Sociedad colombiana de física y SUE caribe

Lugar y fecha: Cartagena de Indias, Colombia - 3 al 6 de octubre de 2017

Póster.

8.2. Estancias

- Institución o empresa: Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México - México

Fecha de inicio y finalización: 18/09/2017 al 22/09/2017

Descripción sintética de la tarea: Depósito de pinturas de alta temperatura sobre sustratos metálicos; aprendizaje de las bases de la deposición de materiales por la técnica CVDAA.

- Institución o empresa: Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua - México

Fecha de inicio y finalización: 25/09/2017 al 29/09/2017

Descripción sintética de la tarea: Entrenamiento y capacitación de la técnica CVDAA

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] “Captadores solares térmicos – Funcionamiento y características”, *Solar-energia.net*, 2017. [Online]. Available: <https://solar-energia.net/energia-solar-termica/captadores-solares-termicos>. [Accessed: 30- May- 2017].
- [2] H. Rodríguez Murcia, "Desarrollo de la energía solar en Colombia y sus perspectivas", *Revista de ingeniería*, vol. 28, p. 84, 2009.
- [3] Mihaela Voinea, Cristina Bogatu, Gabrielle Charlotte Chitanu, Anca Duta. (2010). Copper cermet used as selective coatings for flat plate solar collectors: 2 Pages: *Related Records*, 40(6), 4–5.
- [4] Dudita, M., Isac, L., & Duta, A. (2012). Influence of solvents on properties of solar selective coatings obtained by spray pyrolysis. *Bulletin of Materials Science*, 35(6), 1002.
- [5] Y. Zhu, J. Shi, Q. Huang, Y. Fang, L. Wang and G. Xu, “A superhydrophobic solar selective absorber used in a flat plate solar collector”, *RSC Adv.*, vol. 7, no. 54, p. 34125, 2017.
- [6] K. Murari Pandey and R. Chaurasiya, “A review on analysis and development of solar flat plate collector”, *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 67, pg. 646, 2017.

- [7] M. Moro Vallina, Instalaciones solares fotovoltaicas. Madrid: Paraninfo, 2013.
- [8] M. Voinea, E. Iene, C. Bogatu, and A. Duta, "Solar Selective Coatings Based on Nickel Oxide Obtained via Spray Pyrolysis", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 9, p. 4279, 2009
- [9] K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J. Wang and J. Meng, "A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings", Renewable and sustainable energy reviews, vol. 71, p. 1284, 2017.
- [10] M. Voinea, L. Isac, and A. Duta, "Optical Properties of Ni / NiO x as Infiltration Agent in Cermet Solar Ir Absorber". Conference Nanostructured Multifunctional Materials, Sinaia, Romania, October, p. 470, 2007
- [11] M. Voinea, E. Ienei, C. Bogatu, and A. Duta, "Solar Selective Coatings Based on Nickel Oxide Obtained via Spray Pyrolysis". Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 9, p. 4281, 2009
- [12] M. Dudita, L. Isac and A. Duta, "Influence of solvents on properties of solar selective coatings obtained by spray pyrolysis", Bulletin of Materials Science, vol. 35, no. 6, p. 997, 2012.
- [13] M. Voinea, E. Ienei, C. Bogatu, and A. Duta, "Solar Selective Coatings Based on Nickel Oxide Obtained via Spray Pyrolysis". Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 9, p. 4282, 2009
- [14] M. Voinea, C. Bogatu, G. Chitanu and A. Duta, "Copper Cermets used as Selective Coatings for Flat Plate Solar Collectors", Conference Nanostructured Multifunctional Materials, Sinaia, Romania, October, p. 660, 2007
- [15] E. Purghel, M. Voinea, L. Isac, and A. Duta, "Optical Properties of Ni / NiO x as Infiltration Agent in Cermet Solar Ir Absorber", Conference Nanostructured Multifunctional Materials, Sinaia, Romania, p. 471, 2007
- [16] A. Amri, Z. Tao, T. Pryor and C. Yin, "Developments in the synthesis of flat plate solar selective absorbers materials via sol-gel methods: A review", Renewable and sustainable energy reviews, vol. 36, p. 320, 2014.
- [17] A. Dan, K. Chattopadhyay, H. Barshilia and B. Basu, "Angular solar absorptance and thermal stability of W/WaIN/WaION/Al₂O₃-based solar selective absorber coating", Applied Thermal Engineering, vol. 109, pp. 1000, 2016.
- [18] H. Rodríguez Murcia, "Desarrollo de la energía solar en Colombia y sus perspectivas", Revista de ingeniería, vol. 28, p. 84, 2009.
- [19] J. Méndez Muñiz and R. Cuervo García, Energía solar fotovoltaica. Madrid: Fundación Confemetal, pg. 28 2007.
- [20] J. Méndez Muñiz and R. Cuervo García, Energía solar fotovoltaica. Madrid: Fundación Confemetal, pg. 64-66 2007.
- [21] J. Rodríguez, S. Dorrbercker, C. Olvera, F. López and M. Araiza, "Diseño de un colector solar de placa plana", Aplicaciones industriales, p. 16, 2015.

- [22] K. Murari and R. Chaurasiya, "A review on analysis and developmet of solar flat plate collectors", *Renewable and sustainable energy reviews*, vol. 67, p. 642, 2017.
- [23] S. Amrutar, S. Ghodke and K. Patil, "Solar Flat Plate Collector Analysis", *Journal of Engineering (IOSRJEN)*, vol. 2, no. 2, p. 207-208, 2012.
- [24] J. Paz Gutiérrez, "Colectores solares planos: tratamiento teórico – Vol. 1", 1st ed. Ciudad de Juárez, 2006, p. 9.
- [25] Feynman, R. P. (1960). There is plenty of room at the bottom. *Engineering and science*, 23(5), 22-36.
- [26] Adams, F., & Barbante, C. (2013). Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86, 3.
- [27] Adams, F., & Barbante, C. (2013). Nanoscience, nanotechnology and spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 86, 5.
- [28] Albella J.M. ed. (2003) Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Biblioteca de Ciencias 11. Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- [29] Schnegrad, Klaus K. 1988: "Handboo of Thin-Film Deposition Processes and Techniques". Principles, Methods, Equipment and Applications. Noyes Publications, Mill Roael.
- [30] El tao de la física. <http://vicente1064.blogspot.mx/2007/10/qu-es-una-pelcula-delgada.html>. (En línea) Citado el: 15 de noviembre de 2017. <http://vicente1064.blogspot.mx/2007/10/qu-es-una-pelcula-delgada.html>
- [31] Bach, H., y Krause, D.: Thin Films on Glass. Berlin. 1997
- [32] E. NIETO, J. FERNANDEZ, P. DURAN and C. MOURE, "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones", *Cerámica y Vidrio*, vol. 55, pp. 245-246, 1994
- [33] Autoría propia.
- [34] J. Albella, *Ciencia y tecnología de capas delgadas*, 1st ed. Madrid, 2010, pp. 240-250
- [35] Perednis, Dainius; Gauckler, Ludwig J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 2005, vol. 14, no 2, p. 103-111.
- [36] Perednis, Dainius; Gauckler, Ludwig J. Thin film deposition using spray pyrolysis. *Journal of electroceramics*, 2005, vol. 14, no 2, p. 103-111.
- [37] Filipovic, Lado, et al. Modeling spray pyrolysis deposition. *Proceedings of the world congress on engineering*.2013. p. 987-992.
- [38] Filipovic, Lado, et al. Modeling spray pyrolysis deposition. *Proceedings of the world congress on engineering*.2013. p. 987-992.
- [39] Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells

- [40] J. Boudaden, P. Oelhafen, A. Schöler, C. Roecker, J.-L. Scartezzini, Multilayered Al₂O₃/SiO₂ and TiO₂/SiO₂ coatings for glazed colored solar thermal collectors, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 89 (2005) 209–218.
- [41] Gissler, y Jehn, H.A. eds. 1992: *Advanced techniques for Surface Engineering*. Kluwer Academic Publishers.
- [42] Zhang, K., Hao, L., Du, M., Mi, J., Wang, J., & Meng, J. (2017). A review on thermal stability and high temperature induced ageing mechanisms of solar absorber coatings. 1286
- [43] T. Yamamoto, *Thin Solid Films* 106 (2002) 420–421.] [Porous ZnO thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells
- [44] "Titanio (Ti) Propiedades químicas y efectos sobre la salud y el medio ambiente", Lenntech.es, 2017. [Online]. Available: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/ti.htm#ixzz4zDgz9DQN>. [Accessed: 15- Nov- 2017].
- [45] M. Moro Vallina, *Instalaciones solares fotovoltaicas*. Madrid: Paraninfo, 2013. Pg. 450
- [46] M. Moro Vallina, *Instalaciones solares fotovoltaicas*. Madrid: Paraninfo, 2013. Pg. 455
- [47] Q. Marketizer.com, "Los principales usos y aplicaciones del óxido de zinc | QuimiNet.com", Quiminet.com, 2017. [Online]. Available: <https://www.quiminet.com/articulos/los-principales-usos-y-aplicaciones-del-oxido-de-zinc-2565648.htm>. [Accessed: 27- Nov- 2017].
- [48] M. Reyes Melo and M. Hinojosa Rivera, "Estructura de sólidos amorfos", *Ingenierías*, vol. 3, no. 9, p. 7, 2010.
- [49] C. Brundle, C. Evans and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, 3rd ed. Greenwich, 1992, p. 70.
- [50] S. Amrutar, S. Ghodke and K. Patil, "Solar Flat Plate Collector Analysis", *Journal of Engineering (IOSRJEN)*, vol. 2, no. 2, p. 210, 2012.
- [51] S. Amrutar, S. Ghodke and K. Patil, "Solar Flat Plate Collector Analysis", *Journal of Engineering (IOSRJEN)*, vol. 2, no. 2, p. 211, 2012.
- [52] "Transferencia de calor por radiación (5): emisividad, absorbitividad y reflectividad – SGCG", Sgcg.es, 2017. [Online]. Available: <http://sgcg.es/articulos/2014/08/29/transferencia-de-calor-por-radiacion-5-emisividad-absorbitividad-y-reflectividad/>. [Accessed: 09- Jul- 2017].
- [53] A. Reyes Verduzco, "Síntesis y caracterización de películas delgadas transparentes y conductoras (base ZnO) para el aprovechamiento de la energía solar", *Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados*, pg. 35, 2015.
- [54] A. Reyes Verduzco, "Síntesis y caracterización de películas delgadas transparentes y conductoras (base ZnO) para el aprovechamiento de la energía solar", *Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados*, pg. 60, 2015.
- [55] C. Brundle, C. Evans and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*, 3rd ed. Greenwich, 1992, p. 198.

- [56] Mihaela Voinea, Cristina Bogatu, Gabrielle Charlotte Chitanu, Anca Duta. (2010). Copper cermets used as selective coatings for flat plate solar collectors: 2 Pages: Related Records, 40(6), 4–5.
- [57] ASTM D3359, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test1. <http://www.astm.org/> (consulta: 12/10/2012)
- [58] ASTM D 3363-05 Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test. <http://www.astm.org/> (consulta: 12/10/2017)
- [59] NTC 1156 Procedimiento para el ensayo en cámara salina <http://tienda.icontec.org/NTC1156> (consulta: 12/10/2017)
- [60] M. Okuya, K. Nakade and S. Kaneko, "Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells", Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells, vol. 70, p. 428, 2002.
- [61] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, L. Fuentes-Cobas, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, C. Ornelas-Gutiérrez, S. Pérez-García and M. Miki-Yoshida, "Microstructural, chemical and textural characterization of ZnO nanorods synthesized by aerosol assisted chemical vapor deposition", 2018.
- [62] P. Amézaga-Madrid, W. Antúnez-Flores, R. Sáenz-Hernández, R. Martínez-Sánchez and M. Miki-Yoshida, "Synthesis and structural characterization of undoped and Co doped zinc oxide thin films obtained by aerosol assisted chemical vapour deposition", Journal of Alloys and Compounds, vol. 483, no. 1-2, pp. 410-413, 2009.
- [63] A. Kleiman, "Crecimiento de películas de dióxido de titanio con un arco catódico: funcionalización de superficies", p. 217, 2011.-2.7nm/s] cambian de color más rápido que los de óxido de zinc [M. Shimizu, T. Shiosaki and A. Kawabata, "Growth of c-axis oriented ZnO thin films with high deposition rate on silicon by CVD method", Journal of Crystal Growth, vol. 57, no. 1, pp. 94-100, 1982.- 90µm/h
- [64] T. Zheng, J. Pan and S. Xiao, "Studies of Preparation and Characteristics in Borosilicate Photosensitive Glass-Ceramics", Materials Sciences and Applications, vol. 3, no. 2, p. 325, 2012.
- [65] M. Okuya, K. Nakade and S. Kaneko, "Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells", Porous TiO₂ thin films synthesized by a spray pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized solar cells, vol. 70, p. 428, 2002.
- [66] A. Sáenz-Trevizo, P. Amézaga-Madrid, L. Fuentes-Cobas, P. Pizá-Ruiz, W. Antúnez-Flores, C. Ornelas-Gutiérrez, S. Pérez-García and M. Miki-Yoshida, "Microstructural, chemical and textural characterization of ZnO nanorods synthesized by aerosol assisted chemical vapor deposition", 2018.

9. ANEXOS

PARTE A

La Tabla 9 enseña un comportamiento aproximado de los colores de un recubrimiento de óxidos metálicos dependiendo de su grosor. Estos valores son equivalencias obtenidas por la experiencia del Grupo de Películas Delgadas del Centro de Investigación en Materiales Avanzados.

Color	Grosor aproximado del recubrimiento [nm]
Marrón turbio	20 – 45
Amarillo	60 – 75
Púrpura	75-100
Azul	100 – 150
Verde	150 – 250
Rosa	>300

Tabla 9. Comportamiento aproximado del color de los recubrimientos basados en el grosor

PARTE B

Las oscilaciones enseñadas en las gráficas de la Espectrofotometría UV-Vis son indicadores del espesor de las películas. Estos valores son aproximados obtenidos por la experiencia del Grupo de Películas Delgadas del Centro de Investigación en Materiales Avanzados.

Picos	Grosor aproximado del recubrimiento [nm]
3	60-70
4	150-200
6	300 – 350
10	450

Tabla 10. Comportamiento aproximado de las oscilaciones de los recubrimientos basados en el grosor

PARTE C

Como parte del proyecto del CONACYT (desarrollado por la Universidad Tecnológica de Pereira – Colombia, Universidad Autónoma Metropolitana – México y el Centro de Investigación de Materiales Avanzados – México) titulado “*estudio experimental comparativo de recubrimientos de alta absortividad y baja emisividad sobre sustratos metálicos*”, se realizó un trabajo llamado ***Estudio comparativo de las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas de pinturas comerciales de alta temperatura depositadas sobre sustratos metálicos con aplicaciones en calentadores solares***. Entre las aplicaciones de la energía solar en procesos de baja temperatura destacan el calentamiento térmico de piscinas y de agua de uso doméstico, lo cual está permitiendo sustituir el uso de gas licuado de petróleo y de diésel, empleados comúnmente. Una de las tecnologías solares de mayor uso es la que utiliza calentadores solares planos con cubierta de vidrio, donde son empleados tubos de cobre con aletas de cobre o de aluminio, cuyas superficies tienen recubrimientos a base de pinturas o de superficies selectivas de alta absortividad y de baja emisividad. Se presenta en este anexo un estudio comparativo de pinturas comerciales (Truper y Comex) depositadas sobre sustratos metálicos de cobre y aluminio para utilizarlos como absorbedores en calentadores solares planos.

Se utilizaron dos tipos de recubrimientos comerciales denominados Truper y Comex; estos fueron depositados sobre sustratos de cobre (3.0 x 8.0 cm) y de aluminio (2.5 x 8.0 cm) que inicialmente fueron lavados con agua y jabón para eliminar suciedad y grasa, luego se pulieron en presencia de agua con lija número 1500 y finalmente se realizó un proceso de limpieza con acetona en baño ultrasónico durante cinco minutos. Ambas pinturas se depositaron directamente sobre los sustratos metálicos con cuatro capas cada muestra.

Se midió el grosor de los recubrimientos de ambas pinturas con un Positector 6000 tomando cinco datos en diferentes puntos de la superficie y el valor reportado es un promedio; este valor se utiliza para aplicar la norma ASTM D3359-9 [57] que permite medir la adherencia del recubrimiento por medio del ‘método A’ para recubrimientos con grosores mayores a 125 μm , y el ‘método B’ para grosores menores a 125 μm . Las mediciones de las demás propiedades

mecánicas se realizaron utilizando las normas ASTM D3365-05 [58] para medir la dureza y ASTM D 714 – 02 para medir el ampollamiento.

Para las pruebas de corrosión en la cámara salina se utilizó la norma NTC 1156 [59]; la cámara se operó a 100% de humedad relativa, 5% de salinidad (se empleó sal de pruebas Panreac con especificaciones NaCl 58,44 g/mol), a presión atmosférica de 1 atm y temperatura ambiente de 35 °C. Todos los recubrimientos fueron sometidos a esta prueba durante 17, 24, 31 y 38 días. Finalmente, se midió la adherencia y dureza de los recubrimientos después de 24 horas de ser retirados.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos con los recubrimientos de Comex y Truper sobre sustratos de aluminio y cobre.

Grosos de Comex y Truper	
Probeta	Grosor [μm]
Comex – Cobre	16
Comex - Aluminio	24
Truper - Cobre	31
Truper - Aluminio	22

Tabla 1. Grosor de los recubrimientos para la Pintura 3 y la Pintura 4 sobre sustratos metálicos antes de ser sometidos a cualquier tipo de prueba [33]

Debido a que el grosor de los recubrimientos Comex y Truper fueron menores a 125 μm , para medir la adherencia se utilizó el ‘*método B*’. En general las muestras presentaron alta adherencia con una clasificación general de 5B, lo que implica 0 % de desprendimiento. La dureza se clasificó en un rango desde B (dureza media) hasta 4H (dureza alta); para Comex y Truper, son los recubrimientos hechos con la Truper en placas de aluminio los que presentan la dureza más alta (3H-4H) y el resto de muestras presentan durezas inferiores llegando algunas (sustrato de cobre con Comex y Truper) a tener una dureza de clasificación B (dureza media).

Los resultados de adherencia y dureza de los recubrimientos de Comex y Truper después de ser sometidos durante 17, 24, 31 y 38 días a pruebas en la cámara de niebla salina se presentan en la Tabla 2.

RECUBRIMIENTOS COMEX Y TRUPER EN CAMARA SALINA

Tipo de prueba	Tiempo (días)	Comex		Truper	
		Cobre	Aluminio	Cobre	Aluminio
Adherencia [% desprendimiento]	17	>65% (0B)	5-15% (3B)	5-15% (3B)	0% (5B)
	24	>65% (0B)	5-15% (3B)	5-15% (3B)	<5% (4B)
	31	>65% (0B)	<5% (4B)	5-15% (3B)	5-15% (3B)
	38	>65% (0B)	5-15% (3B)	5-15% (3B)	<5% (4B)
Dureza [Clasificación]	17	Baja (6B)	Alta (3H)	Alta (3H)	Alta (4H)
	24	Baja (6B)	Alta (4H)	Media (F)	Alta (3H)
	31	Baja (6B)	Alta (H)	Alta (H)	Alta (H)
	38	Baja (6B)	Alta (2H)	Alta (H)	Media (F)

Tabla 2. Resultados de la clasificación de la prueba de adherencia y dureza de los recubrimientos de Comex y Truper después de ser expuestos a una atmósfera salina a diferentes tiempos. [33]

Los recubrimientos de Comex y Truper fueron sometidos al ‘*método B*’ para los ensayos de adherencia debido a que todos presentaron grosores menores a 125 μm . Se observó que los recubrimientos con una mayor adherencia durante y después de la prueba de corrosión fueron los hechos con la Truper sobre sustratos de aluminio, ya que empezaron teniendo un grado de adherencia 5B (0 % de desprendimiento) y posterior a eso, después de los 24 días de exposición su grado de adherencia fue de 4B como se muestra en la Figura 1d, o sea, que sólo presentaba desprendimientos menores al 5%. Las muestras compuestas por recubrimientos de Comex y Truper en aluminio y cobre respectivamente, iniciaron de igual manera con una alta dureza con clasificación de 5B (Figura 1b y 1c); aunque después del día 24 de exposición hasta el final de prueba de salinidad las clasificaciones obtenidas fueron de 3B, o sea, un porcentaje de desprendimiento inferior a 15%. Se observó que los recubrimientos de Comex sobre cobre presentaron una degradación progresiva, y a partir del día 17 de exposición la adherencia se clasificaba como 0B (desprendimiento total del recubrimiento) como se aprecia en la Figura 1a. La dureza de todos los recubrimientos de Comex y Truper tuvieron variaciones a lo largo de la prueba de corrosión, exceptuando los recubrimientos de Comex sobre cobre que al igual que la adherencia presentaron una degradación progresiva y su dureza después del día 17 de exposición tuvo la más baja clasificación (6B – Dureza baja). La mayor dureza al final de la prueba la presentó el recubrimiento de Comex en sustratos de aluminio, obteniendo una clasificación de

2H (dureza alta). El resto de recubrimientos, Truper en cobre y en aluminio, presentaron durezas intermedias con clasificaciones de H y F respectivamente al final de la prueba


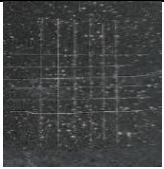

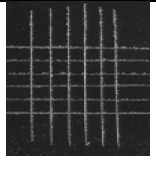



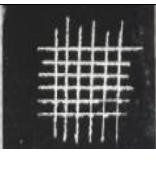
<div>Probeta</div> <div>Tiempo</div>	Comex (Cobre) (a)	Comex (Aluminio) (b)	Truper (Cobre) (c)	Truper (Aluminio) (d)
24 días				
38 días				

Figura 1. Fotografías de las pruebas de adherencia de los recubrimientos de Comex y Truper expuestos a atmósfera salina durante 24 y 38 días. [33]

En este trabajo se depositaron recubrimientos con pinturas de alta temperatura (Comex y Truper) sobre sustratos metálicos de cobre y aluminio. Se realizaron una serie de pruebas (adherencia y dureza) para evaluar las propiedades de los cuatro recubrimientos empleados e identificar cuál de ellos presenta las mejores propiedades mecánicas para ser empleado como recubrimiento selectivo en calentadores solares. Las pruebas iniciales (antes de la prueba de corrosión en cámara de niebla salina) arrojaron que las propiedades mecánicas de Comex y Truper presentan alta adherencia y dureza; sin embargo, después de la prueba de corrosión, el Truper sobre aluminio presenta las mejores propiedades mecánicas (alta dureza y alta adherencia).

Podrían entonces seleccionarse como recubrimientos para calentadores solares aquellos compuestos por Truper sobre aluminio, siempre y cuando se encuentre una manera de disminuir los valores de emisividad térmica el recubrimiento. Se propone la aplicación de una capa adicional que ayude a que la emisividad disminuya y que además actúe como capa antirreflectora para, también así, elevar la absorptividad. Se seguirán realizando estudios que permitan solucionar estos inconvenientes para aprovechar la alta absorptividad y alta resistencia a ambientes salinos de estos recubrimientos.

